ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
MAR 19 '65

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT UND F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

80. BAND, 6. (SCHLUSS-) HEFT
MIT 24 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN IM DEZEMBER 1949)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1949

Mh. Chem.

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse
Sitzungstage:
12. u. 26. I., 9. u. 23. II., 9. u. 23. III., 27. IV., 11. V., 15. u. 29. VI. 1950

Monatshefte für Chemie

1. Für alle mit der Zeitschrift zusammenhängenden Fragen besteht innerhalb der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse die „Kommission für die Monatshefte für Chemie".

2. Die Zeitschrift erscheint bis auf weiteres in einzeln berechneten Heften; je 5 bis 6 Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und nach den entstandenen Herstellungskosten. Für Lieferungen in das Ausland gelten Auslandspreise.

3. Für die Aufnahme kommen ausschließlich Originalarbeiten in Betracht, deren Umfang 20 Seiten nicht übersteigt. Es wird empfohlen, jedem Manuskript normalen Umfanges eine kurze Zusammenfassung (bis zu 10 Druckzeilen) beizufügen (vgl. 5.). Jede Arbeit hat eine Angabe über das Institut, aus dem sie stammt, oder die Anschrift des Verfassers zu enthalten. Abhandlungen polemischen Inhalts werden nur aufgenommen, wenn sie tatsächlich Richtigstellungen enthalten.

4. Der Text soll so knapp wie nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen usw. sind auf das Nötigste zu beschränken; Formeln sind möglichst raumsparend zu schreiben. In Fällen, wo ein Rückgriff auf umfangreiches Belegmaterial auf die Dauer gesichert werden soll, kann der Verfasser dieses Material — vorteilhaft in mehrfacher Ausfertigung — bei der Akademiekanzlei, Wien I/1, Universitätsplatz 2, hinterlegen; von dort kann es Interessenten zur Einsicht freigegeben oder für begrenzte Frist leihweise zur Verfügung gestellt werden. Hierüber wird in der in den Monatsheften erscheinenden gekürzten Arbeit ein Vermerk angebracht.

5. Manuskripte für die Monatshefte sind an die Schriftleitung, Herrn Priv.-Doz. Dr. F. Galinovsky, Wien IX/71, Währingerstraße 38 (Tel. A 10-4-50) einzusenden. Die Schriftleitung bestätigt dem Einsender den Tag des Posteinganges. Die Herausgeber legen die von ihnen als geeignet befundenen Manuskripte in der jeweils nächsten Sitzung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse vor. Hierüber erscheint eine Mitteilung (falls laut Ziffer 3 der Text für eine kurze Zusammenfassung eingereicht wurde, unter deren Beifügung) im „Anzeiger der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse der Österreichischen Akademie der Wissenschaften", der unmittelbar nach jeder

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Inhaltsverzeichnis

80. Band / 6. Heft

Seite

Dischendorfer, O. und **W. Limontschew.** Über Orthobenzotetraphenyldifurfuran. (I. Mitt.) 741

Tschamler, H., E. Richter und **F. Wettig.** Mischungen von primären aliphatischen Alkoholen mit Chlorex und anderen organischen Stoffen 749

Ziegler, E. und **K. Gartler.** Mikroelementaranalysen: **E. Wiesenberger.** Über Indophenole. (II. Mitt.) 759

Broda, E. Die Bestimmung kleinster Mengen radioaktiver Substanzen nach der photographischen Spurenzählmethode 765

Abel, E. Notiz über den Mechanismus der Oxydation von Nitrit zu Nitrat 771

Abel, E. Über die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Eisensalze II. 776

Konopik, N. und **O. Leberl.** Die zweite Dissoziationskonstante von Schwefelwasserstoff 781

Ebert, L. Bemerkungen zur zweiten Dissoziationskonstante des Wassers 788

Prey, V. und **G. Pieh.** Zur Kenntnis des o-Oxyphenylacetylens 790

Zigeuner, G. Mikroelementaranalysen: **E. Wiesenberger.** Über p-Oxyphenylcarbonylverbindungen. I. Mitt. 801

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Über Orthobenzotetraphenyldifurfuran.

(1. Mitteilung: Darstellung und Abbau.)

Von

O. Dischendorfer und W. Limontschew.

Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Graz.

(Eingelangt am 23. April 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1949.)

Japp und *Meldrum* haben im Jahre 1899[1] bei der Kondensation von zwei Molekülen Benzoin und einem Molekül Brenzcatechin mittels 73%iger Schwefelsäure Orthobenzotetraphenyldifurfuran (I) vom Schmp. 237° und der offenbaren Formel $C_{34}H_{22}O_2$ erhalten. Die Elementaranalyse gab etwas zu niedere Kohlenstoffwerte. Eine weitere Reinigung der Substanz war aber wegen der geringen Ausbeute nicht möglich.

Wir haben nunmehr nach unserem neuen Verfahren[2], nämlich durch die Kondensation der Komponenten mittels Borsäureanhydrids, dieselbe Substanz mit dem Schmp. 238,5° hergestellt, wobei wir eine Rohausbeute von zirka 40% und eine Reinausbeute von zirka 25% d. Th. erzielen konnten. Die bei dem früheren Verfahren störenden Oxydationswirkungen der heißen Schwefelsäure werden so vermieden. Auffallend groß erscheint die Löslichkeit des Orthobenzotetraphenyldifurfurans in vielen organischen Lösungsmitteln, wenn man sie mit der der isomeren Para- und Metabenzotetraphenyldifurfurane[3] vergleicht. Diese Eigentümlichkeit läßt sich aus der gegenseitigen räumlichen Nähe der beiden additionsfähigen Äthersauerstoffatome verstehen, die offenbar die Bildung von Solvaten begünstigt.

Die Oxydation von I mit CrO_3 (*vier* Sauerstoffatome pro Molekül) ergibt das farblose 2,3-Dibenzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol (II), das sich

---

[1] J. chem. Soc. London **75**, 1039 (1899).

[2] *O. Dischendorfer* und *W. Limontschew*, Mh. Chem. **80**, 58 (1949).

[3] *O. Dischendorfer*, Mh. Chem. **62**, 263 (1933); **66**, 201 (1935).

leicht mittels kalter konz. Schwefelsäure verseifen läßt. Eine alkalische Verseifung von II ist unvorteilhaft, weil sich das zunächst gebildete goldgelbe 2,3-Dioxy-1,4-dibenzoyl-benzol (3,6-Dibenzoyl-brenzcatechin) (III) bei Gegenwart von wäßrigem Alkali und Luftsauerstoff rasch unter Auftreten von Benzaldehydgeruch (Abspaltung der Benzoylgruppen) zu braunen amorphen Massen zersetzt. Die Methylierung von III mittels Dimethylsulfats ergab 2,3-Dimethoxy-1,4-dibenzoyl-benzol (3,6-Dibenzoyl-veratrol) (IV).

Das durch Acetylierung von III leicht erhältliche 2,3-Diacetoxy-1,4-dibenzoyl-benzol (V) gibt beim Erhitzen, am besten mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, bei 240 bis 260° zwei Moleküle Wasser ab, bildet zwei neue Ringe und verwandelt sich so in das Dilakton der Brenzcatechin-dizimtsäure-(3,6) (VI). Derselbe Körper VI entsteht auch direkt aus 1,4-Dibenzoyl-brenzcatechin (III), sowie aus dem 2,3-Dibenzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol (II) und aus dem 2-Acetoxy-3-benzoyloxy-1,4-dibenzoylbenzol (XII), wenn man sie mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 240 bis 260° erhitzt. In den beiden letztgenannten Fällen geht der Laktonringbildung zweifellos eine Umesterung der Benzoyloxygruppen (Acetatbildung) voraus.

Oxydiert man das Orthobenzotetraphenyldifurfuran (I) nur mit *zwei* Sauerstoffatomen, so wird nur *ein* Furanring aufgesprengt und man erhält das farblose 7-Benzoyloxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (VII), das bei seiner Verseifung mit alkohol. Kali das blaßgelbe 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (VIII) gibt. Aus VIII läßt sich in amylalkohol. Lösung mittels Dimethylsulfats leicht das 7-Methoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (IX) gewinnen.

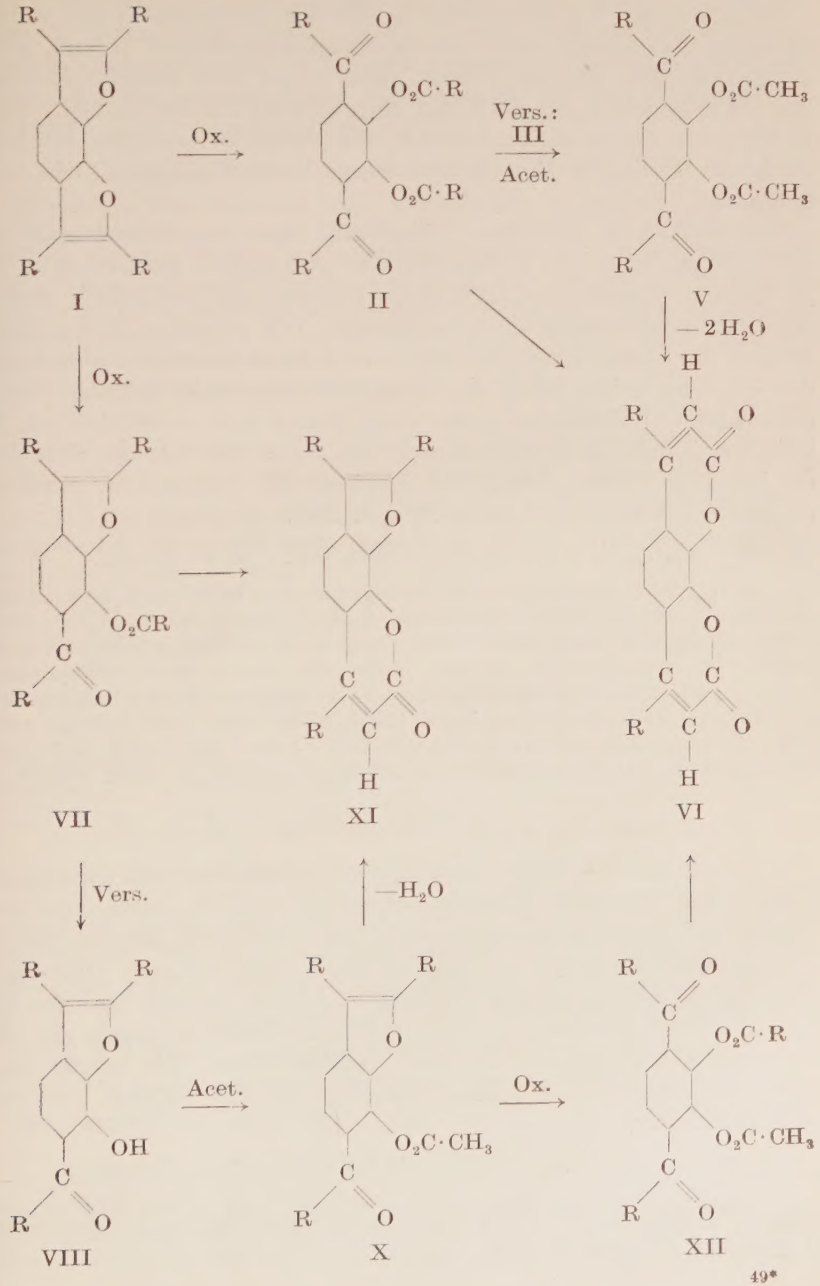
Das in der üblichen Weise erhältliche Acetat von VIII, das 7-Acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (X), läßt sich bei einer Temperatur von 240° mittels Essigsäureanhydrids und Natriumacetats unter Abspaltung von einem Molekül Wasser und Bildung eines neuen Ringes in das 4,4′,5′-Triphenyl-(furano-3′,2′ : 7,8-cumarin) (XI) verwandeln. Dasselbe Produkt XI läßt sich übrigens auf die gleiche Weise auch unmittelbar aus dem 7-Benzoyloxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (VII) gewinnen.

Oxydiert man das 7-Acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (X) mittels CrO_3 (*zwei* Sauerstoffatome), so wird der noch vorhandene Furanring aufgesprengt und man erhält einen gemischten Ester von III, das 2-Acetoxy-3-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol (XII).

Sämtliche hier beschriebenen Körper fluoreszieren, soweit sie Furanringe enthalten, in ihren Lösungen im Tageslichte mehr oder weniger. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchten auch die festen Substanzen kräftig.

Formelübersicht.

(R = C_6H_5.)



Experimenteller Teil.

Orthobenzotetraphenyldifurfuran $C_{34}H_{22}O_2$ (I).

20 g Benzoin, 7 g Brenzcatechin und 3 g Borsäureanhydrid wurden in einem Salbentiegel, der sich in einem Graphitbade befand, unter Rühren auf 260 bis 265° erhitzt. Hier setzte eine lebhafte Reaktion mit Gasentwicklung ein, die Temp. stieg spontan auf 280 bis 290°. Nach 10 Min. war die Reaktion beendet, was daran zu erkennen war, daß die Masse bei Zugabe einer kleinen Menge Borsäureanhydrid nicht mehr schäumte.

Die hellbraune, kalt spröde, heiß zähe Masse wurde mehrmals erst mit kaltem, dann mit heißem Wasser ausgezogen, hierauf 3mal mit je 300 ccm Alkohol, erst kalt, dann lauwarm und schließlich siedend digeriert und jedesmal sofort abgesaugt. Wir erhielten so 9 g (zirka 40% d. Th.) eines Kristallpulvers vom Schmelzintervall 218 bis 238°, das im wesentlichen schon aus Kondensationsprodukt bestand. Durch einmaliges Umkristallisieren aus wenig Benzol und mehrfaches aus der 80fachen Menge Essigsäureanhydrid gewannen wir farblose Stäbchen, die bei 238,5° (korr.) (*Japp* und *Meldrum* 237°) schmolzen. Ausbeute an reiner Substanz 5,5 g (zirka 25% d. Th.).

$C_{34}H_{22}O_2$. Ber. C 88,29, H 4,78. Gef. C 88,31, H 4,82.

Der Körper läßt sich aus viel Ligroin, aus Amylalkohol, Eisessig, Essigsäureanhydrid, aus wenig Essigester, C_6H_6, C_6H_5Cl oder $C_6H_5NO_2$ sowie aus verd. Pyridin umkristallisieren; wenig l. in Ä. und A., leicht in CS_2, $CHCl_3$. Die Lösungen fluoreszieren mehr oder minder stark violett. In k. konz. H_2SO_4 löst sich die Substanz mit moosgrüner Farbe langsam auf. Auf Zusatz von einer Spur konz. HNO_3 färbt sich diese Lösung sofort tief rot, noch nicht gelöste Substanzteilchen gehen sehr rasch in Lösung. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper stark violett.

2,3-Dibenzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol $C_{34}H_{22}O_6$ (II).

1 g Orthobenzotetraphenyldifurfuran (I) wurde in 50 ccm chromsäurebeständigem siedendem Eisessig suspendiert und im Laufe von einer Stunde portionenweise mit insgesamt 0,65 g CrO_3 (ber. für den Eintritt von 4 Sauerstoffatomen pro Molekül und einen 10%igen Überschuß) versetzt. Die klare Lösung wurde noch 15 Min. gekocht und der Eisessig möglichst abdestilliert. Die ausfallende Substanz wurde mit Eisessig gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Die schräg abgeschnittenen farblosen Stäbchen schmelzen bei 144° (korr.). Ausbeute fast quantitativ.

$C_{34}H_{22}O_6$. Ber. C 77,54, H 4,21. Gef. C 77,73, H 4,25.

Prismen aus Amylalkohol, Nadeln aus verd. Aceton und Eisessig; sehr wenig l. in Bzn.; sehr ll. in Ä., CS_2, $CHCl_3$, Essigester, Bzl. und Pyridin; ll. in k. konz. H_2SO_4 mit roter Farbe.

2,3-Dioxy-1,4-dibenzoyl-benzol $C_{20}H_{14}O_4$ (III) (3,6-Dibenzoyl-brenzcatechin).

1 g 2,3-Dibenzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol (II) wurde bei Zimmertemp. in 10 ccm konz. H_2SO_4 15 Min. gerührt. Die orangerote Lösung wurde in Wasser gegossen, die hellgelbe Fällung gut mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Die orangegelben Blättchen schmelzen bei 159,5° (korr.). Ausbeute 0,45 g.

$C_{20}H_{14}O_4$. Ber. C 75,45, H 4,44. Gef. C 75,62, H 4,45.

Sechseckige Blättchen aus Bzn., Amylalkohol, A., aus wenig Essigester und Eisessig sowie aus verd. Aceton und Pyridin; ll. in Ä., CS_2, $CHCl_3$ und Bzl.; k. konz. H_2SO_4 und verd. NaOH lösen rot; in 2 n-NaOH und in NH_3 bilden sich schwer lösliche rote Salze. Die Lsg. in A. färbt sich auf Zusatz von $FeCl_3$ dunkelgrün. Aus ammoniakal. Ag-Lösung scheidet die Substanz allmählich Ag aus. Heißes Alkali zersetzt den Körper unter Bildung eines braunen alkaliunlöslichen Niederschlages und einer braunroten Lösung, wobei ein Benzaldehydgeruch auftritt.

2,3-Dimethoxy-1,4-dibenzoyl-benzol $C_{22}H_{18}O_4$ (IV) (3,6-Dibenzoyl-veratrol).

0,2 g 3,6-Dibenzoyl-brenzcatechin (III) wurden in 10 ccm siedendem Methylalkohol gelöst und abwechselnd mit kleinen Portionen Dimethylsulfat und 50%iger wäßriger KOH unter Schütteln behandelt, wobei die erst rote Lösung allmählich verblaßt. Die ausgefallene Substanz wurde gewaschen, getrocknet und im Vak. von 0,7 mm bei 180° sublimiert. Aus Alkohol erhält man farblose quadratische Tafeln, die bei 128,5° (korr.) schmelzen.

$C_{22}H_{18}O_4$. Ber. C 76,28, H 5,24, OCH_3 17,92.
Gef. C 76,64, H 5,26, OCH_3 17,95.

Quadratische Blättchen aus A., Bzn., Amylalkohol, aus wenig Eisessig sowie aus verd. Aceton und Pyridin; ll. in Ä., CS_2, $CHCl_3$, Essigester, C_6H_6; ll. in k. konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe.

2,3-Diacetoxy-1,4-dibenzoyl-benzol $C_{24}H_{18}O_6$ (V).

0,2 g 2,3-Dioxy-1,4-dibenzoyl-benzol (III) wurden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 0,1 g wasserfreiem Natriumacetat eine Stunde gekocht. Aus Alkohol erhält man schräg abgeschnittene farblose Stäbchen, die bei 168° (korr.) schmelzen und bei 220° lebhaft Gas entwickeln (Bildung von VI).

$C_{24}H_{18}O_6$. Ber. C 71,62, H 4,51. Gef. C 71,76, H 4,63.

Die Löslichkeiten sind ähnlich denen von II.

Dilakton der Brenzcatechin-dizimtsäure-(3,6) $C_{24}H_{14}O_4$ (VI).

A. 0,2 g 2,3-Diacetoxy-1,4-dibenzoyl-benzol (V) wurden in einem Einschlußrohr mit 0,2 ccm Essigsäureanhydrid und 0,4 g wasserfreiem

Natriumacetat 2 Stunden auf 220 bis 240° erhitzt. Die braune kristalline Masse wurde gut mit Wasser gewaschen, getrocknet und bei 260° und 0,5 mm Hg-Druck sublimiert. Die aus Eisessig erhaltenen hellgelben Nädelchen schmelzen nach kurzer Sinterung bei 271,5° (korr.).

Denselben Körper erhält man durch zweistündiges Erhitzen von
B. 2,3-Dioxy-1,4-dibenzoyl-benzol (III),
C. 2-Acetoxy-3-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol (XII) und
D. 2,3-Dibenzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol (II) mit der 3fachen Menge an wasserfreiem Natriumacetat und an Essigsäureanhydrid auf 240 bis 260°. Die unter C und D angegebenen Reaktionen setzen eine Umesterung der Benzoesäureester zu Essigsäureestern voraus.

$C_{24}H_{14}O_4$. Ber. C 78,68, H 3,85. Gef. C 78,48, H 4,02.

Unl. in Ä., Bzn. und CS_2; ll. in $CHCl_3$. Aus Eisessig, Essigsäureanhydrid, aus wenig C_6H_6, C_6H_5Cl, C_5H_5N sowie aus verd. Aceton erhält man feine gekrümmte Nädelchen. K. konz. H_2SO_4 löst schnell hellgelb.

7-Benzoyloxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron $C_{34}H_{22}O_4$ (VII).

1 g Orthobenzotetraphenyldifurfuran (I) wurde in 50 ccm siedendem oxydationsbeständigem Eisessig suspendiert und im Laufe einer Stunde in kleinen Anteilen mit insgesamt 0,32 g CrO_3 (ber. für 2 Sauerstoffatome und einen 10%igen Überschuß) versetzt. Die schließlich klare grüne Lösung wird auf 10 ccm eingeengt. Die ausfallende schwach rosa gefärbte kristalline Masse wurde wiederholt aus Eisessig und Alkohol umkristallisiert. Die farblosen, an den Enden abgeschrägten Prismen schmelzen bei 165,5° (korr.). Reinausbeute 0,6 g (56% d. Th.).

$C_{34}H_{22}O_4$. Ber. C 82,57, H 4,49. Gef. C 82,46, H 4,61.

Sechseckige Täfelchen aus Bzn., wenig Eisessig oder verd. Pyridin; wenig l. in Ä., leicht in Aceton, CS_2, $CHCl_3$, C_6H_6 und Essigester; ll. in k. konz. H_2SO_4.

7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron $C_{27}H_{18}O_3$ (VIII).

1 g 7-Benzoyloxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (VII) wurde in 60 ccm 0,5%iger alkohol. KOH durch 30 Min. verseift. Der Alkohol wurde möglichst abdestilliert und die gelborange Lösung mit 200 ccm Wasser kalt versetzt. Aus wenig Eisessig erhält man hellgelbe Stäbchen vom Schmp. 168° (korr.).

$C_{27}H_{18}O_3$. Ber. C 83,06, H 4,65. Gef. C 83,54, H 4,88.

Kristalle aus A., Amylalkohol, Bzn., aus wenig Eisessig sowie aus verd. Aceton und Pyridin; ll. in Ä., CS_2, $CHCl_3$, Essigester und C_6H_6; k. konz. H_2SO_4 löst leicht mit roter Farbe.

7-Methoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron $C_{28}H_{20}O_3$ (IX).

0,5 g 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (VIII) wurden in 20 ccm siedendem Amylalkohol gelöst und unter abwechselndem Zusatze kleiner

Mengen 50%iger wäßriger KOH und Dimethylsulfat so lange in der Hitze geschüttelt, bis die erst orangegelbe wäßrige Schicht verblaßte. Der Amylalkohol wurde mit Wasserdampf abgeblasen. Die ausfallende kristalline Masse wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Die sechseckigen Täfelchen schmelzen bei 125° (korr.).

$C_{28}H_{20}O_3$. Ber. C 83,15, H 4,98, OCH_3 7,67.
Gef. C 82,90, H 5,20, OCH_3 7,79.

Die Substanz löst sich schwer in Bzn. und in kaltem A., leicht in den meisten übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. K. konz. H_2SO_4 löst sie allmählich mit roter Farbe.

7-Acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron $C_{29}H_{20}O_4$ (X).

0,2 g 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron wurden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und 0,1 g wasserfreiem Natriumacetat 30 Min. lang erhitzt. Aus Alkohol erhält man farblose vierkantige Stäbchen vom Schmp. 146,5° (korr.).

$C_{29}H_{20}O_4$. Ber. C 80,54, H 4,66. Gef. C 80,86, H 4,81.

Nadeln bis Stäbchen aus Bzn., Amylalkohol, Eisessig sowie aus verd. Aceton und Pyridin; ll. in Ä., CS_2, $CHCl_3$, Essigester, C_6H_6 und Essigsäureanhydrid. K. konz. H_2SO_4 löst leicht mit roter Farbe.

4,4',5'-Triphenyl-(furano-3',2' : 7,8-cumarin) $C_{29}H_{18}O_3$ (XI).

A. 0,2 g 7-Acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (oder auch 0,2 g 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron) wurden in einem Einschlußrohre mit 0,4 g wasserfreiem Natriumacetat und 0,2 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang auf 220 bis 240° erhitzt. Die braune kristalline Masse wurde mit Wasser ausgekocht, bei 0,6 mm Hg-Druck und 240° sublimiert und mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Die schwach gelbgefärbten flachen Stäbchen schmelzen bei 192,5° (korr.).

B. Auch durch Erhitzen von 0,1 g 7-Benzoyloxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (VII) mit 0,3 g wasserfreiem Natriumacetat und 0,3 ccm Essigsäureanhydrid bei den unter A angegebenen Bedingungen läßt sich XI gewinnen, hier offenkundig nach vorangegangener Umesterung zum Acetat X.

$C_{29}H_{18}O_3$. Ber. C 84,04, H 4,38. Gef. C 84,08, H 4,49.

Nädelchen bis Stäbchen aus Bzn., Amylalkohol, aus wenig Eisessig, Essigsäureanhydrid, aus verd. Aceton und Pyridin; ll. in CS_2, $CHCl_3$, Ä., Essigester und C_6H_6; k. konz. H_2SO_4 färbt die Substanz rot und löst sie mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluoreszenz.

2-Acetoxy-3-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol $C_{29}H_{20}O_6$ (XII).

0,3 g 7-Acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron wurden in 10 ccm siedendem oxydationsbeständigem Eisessig gelöst und im Laufe von 15 Min. mit 0,078 g CrO_3 (ber. für 2 Atome Sauerstoff und einen 15%igen

Überschuß) portionsweise versetzt. Die grüne Lösung wird noch 10 Min. zum Sieden erhitzt, der Eisessig wird abdestilliert. Die aus Alkohol umkristallisierten Kristalle schmelzen bei 121° (korr.).

$C_{29}H_{20}O_6$. Ber. C 74,99, H 4,34. Gef. C 75,15, H 4,36.

Die Löslichkeiten sind ungefähr dieselben wie bei II und V. Kristalle werden erhalten aus A., Amylalkohol und Bzn., wobei eingeimpft wird. K. konz. H_2SO_4 löst den Körper leicht mit roter Farbe.

Für die sorgfältige Durchführung der Analysen sind wir Herrn Dozenten Dr. *Ernst Wiesenberger*, Universität Graz. zu Dank verpflichtet.

Mischungen von primären aliphatischen Alkoholen mit Chlorex und anderen organischen Stoffen.

(Binäre flüssige Mischungen XII.)

Von

H. Tschamler, E. Richter und **F. Wettig.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 5. Mai 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1949.)

Chlorex ist ähnlich *Anilin* als selektives Lösungsmittel großtechnisch von besonderer und offenbar dauernd wachsender Bedeutung. Es war daher interessant, sein Verhalten auch gegenüber Alkoholen kennenzulernen.

I. Meßmethodik.

Die Mischungswärmen und spezifischen Wärmen wurden, wie in Arbeit X[1] beschrieben, bestimmt; zur Dichtemessung vgl. Arbeit I[2]; die Abkühlungskurven wurden in der von *H. Tschamler*[3] beschriebenen Apparatur aufgenommen.

II. Reinigung und physikalische Konstanten der Reinstoffe.

Über *Chlorex* (techn. Produkt der Firma Schuchardt) vgl. Arbeit I[2]; physik. Konstanten s. Tabelle 1.

Sämtliche Alkohole — *Methylalkohol* (Ciba, pur.), *Äthylalkohol* (Merck, puriss.), *n-Propylalkohol* (Merck, pur.), *n-Butylalkohol* (Österr. Heilmittelwerke), *n-Amylalkohol* (Leunawerke Merseburg), *n-Hexylalkohol* (Firma Schuchardt), *n-Heptylalkohol* (Firma Schuchardt) und *n-Octylalkohol* (Schering-Kahlbaum) — wurden einmal gewöhnlich, die anfallende Hauptfraktion dann ein zweites Mal über gebranntem Kalk fraktioniert destilliert und sofort verwendet (physik. Konstanten s. Tabelle 1).

[1] *H. Tschamler* und *E. Richter*, Mh. Chem. **80**, 510 (1949).
[2] *H. Tschamler*, Mh. Chem. **79**, 162 (1948).
[3] *H. Tschamler*, Mh. Chem. **78**, 297 (1947).

Tabelle 1. Physikalische Konstanten der Reinstoffe.

Substanz	Sdp. (°C)	Schmp. (°C)	c_p^{25} (cal/g)	d_{25}^{25}
Chlorex	66,0 11 mm	46,9	0,387	1,2141
Methylalkohol	64,7	— 97,5	0,620	0,7869
Äthylalkohol	78,2	— 114,8	0,602	0,7852
n-Propylalkohol....	96,4	— 126,5	0,591	0,8006
n-Butylalkohol	118,1	— 80,6	0,595	0,8073
n-Amylalkohol	138,0	— 78,5	0,580	0,8115
n-Hexylalkohol	155,7	— 52,0		
n-Heptylalkohol ...	174,0	— 34,9		
n-Octylalkohol	95,0/15 mm	— 16,8		

Sämtliche Schmelzpunkte beruhen auf Messungen des gesamten Verlaufes der Erstarrungskurven; nur Präparate mit praktisch horizontalem Schmelzast wurden zugelassen.

III. Versuchsergebnisse.

a) Die Mischungswärmen.

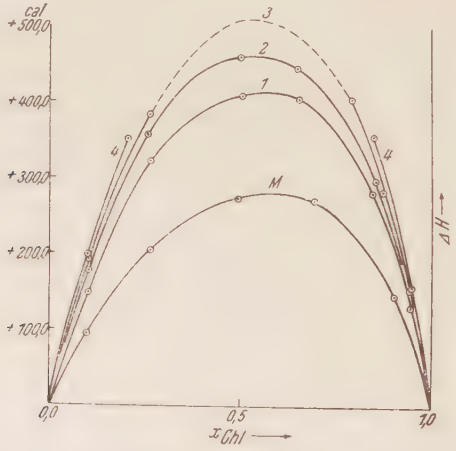


Abb. 1. Die Mischungswärmen ΔH^{25} der Chlorex-Alkoholsysteme.
(M..... Methylalkohol, 3 ..... n-Butylalkohol,
1 ..... Äthylalkohol, 4 ..... n-Amylalkohol.)
2 ..... n-Propylalkohol,

Die Abb. 1 enthält die Meßpunkte, die Tabelle 2 die daraus für runde Molenbrüche x_{Chl} extrapolierten Werte.

Die ΔH-Werte der mittleren Konzentrationen der Systeme mit n-Butylalkohol und n-Amylalkohol konnten wegen der zu hohen ΔT_{exp}-Werte (> 6) nicht direkt bestimmt werden; beim n-Butylalkoholsystem wurden sie aus dem Verlauf der ΔT_{exp}-Werte bei den anderen Konzentrationen extrapoliert.

Tabelle 2. ΔH-Werte bei 25° C der Chlorex-Alkoholsysteme.

Chlorex mit	Molenbruch x_{Chlorex}								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Methylalkohol.	95,0	168	220	255	274	279	268	225	148
Äthylalkohol..	142	270	343	385	408	412	388	325	215
n-Propylalkohol	170	303	390	439	460	455	425	355	230
n-Butylalkohol	183	320	410	—	—	—	—	393	247
n-Amylalkohol	194	344	—	—	—	—	—	415	267

Wie Abb. 1 zeigt, weisen alle Systeme *endotherme* Mischungswärmen auf, wobei aber das Methanolsystem wesentlich weniger endotherm und auch unsymmetrischer ist als alle anderen Alkoholsysteme. Unverkennbar verschieben sich die $\Delta H_{\max}$-Werte mit steigendem Molgewicht der Alkohole in das Alkohol-reichere Gebiet, wodurch die Kurven symmetrischer werden. Weiters ist vom Äthylalkoholsystem an deutlich zu sehen, daß die Unterschiede im ΔH pro CH_2-Gruppe im Alkoholmolekül für Alkohol-arme Mischungen (rechte Seite der Abb. 1) viel geringer als für Alkohol-reiche Mischungen sind.

b) Die Temperaturabhängigkeit der Mischungswärmen.

abelle 3. Die spezifischen Wärmen c_p^{25} der Chlorex-Alkoholsysteme.

Chlorex mit	x_{Chlorex}										
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
ıylalkohol ..	0,620	0,586	0,556	0,528	0,504	0,483	0,461	0,440	0,419	0,402	0,387
ılalkohol....	0,602	0,565	0,538	0,515	0,492	0,470	0,449	0,430	0,414	0,399	0,387
opylalkohol .	0,591	0,575	0,555	0,534	0,513	0,492	0,471	0,450	0,429	0,407	0,387
ıtylalkohol..	0,595	0,579	0,558	0,539	0,518[4]	0,497[4]	0,476[4]	0,455[4]	0,434	0,412	0,388
nylalkohol ..	0,580	0,560	0,539	0,519[4]	0,499[4]	0,479[4]	0,459[4]	0,439[4]	0,419	0,401	0,387

Die ΔC_p-Werte sind bei allen Systemen *positiv*, das heißt, nach *Kirchhoff* wird die *endotherme* Mischungsenthalpie mit *steigender Temperatur größer*. Die $\Delta C_{p\,(\max)}$-Werte (in Prozenten des $C_{p\,(\text{ber})}$) werden mit steigendem Molekulargewicht der Alkohole deutlich geringer:

Chlorex mit	$\Delta C_{p\,(\max)}$
Methylalkohol....	+ 12,5
Äthylalkohol.....	+ 7,0
n-Propylalkohol ..	+ 9,8
n-Butylalkohol ...	+ 7,9
n-Amylalkohol ...	+ 3,5

[4] Extrapolierte Werte.

c) Die Volumeffekte.

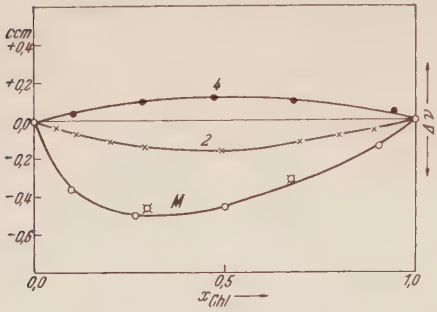


Abb. 2. ΔV-Werte bei 25° C der Systeme Chlorex-Methylalkohol (M), — n-Propylalkohol (2) und — n-Amylalkohol (4).

Hier zeigen sich Besonderheiten:

1. liegen die ΔV_{max}-Werte bei anderen Konzentrationen als die ΔH_{max}-Werte (z. B. für Methanol: ΔV_{max} bei $x_{Chl} \simeq 0{,}31$, dagegen ΔH_{max} bei $x_{Chl} \simeq 0{,}61$),

2. tritt bei dem bereits stark *endothermen* Methanolsystem eine beachtliche *Volumkontraktion* auf; beim n-Propylalkoholsystem ist sie weniger unsymmetrisch und sehr klein, beim n-Amylalkohol geht sie in eine schwache, praktisch symmetrische *Volumsdilatation* über.

d) Die Zustandsdiagramme, bzw. die kritischen Lösungstemperaturen.

1. *Das System Chlorex—Methanol.*

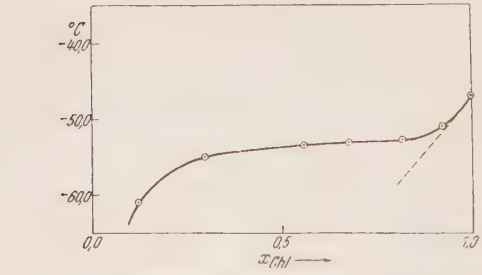


Abb. 3. Das Zustandsdiagramm des Systems Chlorex-Methanol.

Tabelle 4.
Zustandsdiagramm Chlorex—Methanol.

x_{Chl}	Erstarrungspunkte (° C)
0,000	— 97,5
0,121	— 61,0
0,298	— 55,1
0,559	— 53,7
0,675	— 53,2
0,818	— 52,9
0,922	— 51,2
1,000	— 47,0

Nach Abb. 3 hat die Schmelzkurve bei $x_{Chl} = 0{,}65$ und — 53,2° C einen Wendepunkt; dessen Lage stimmt etwa mit der des ΔH_{max}-Wertes bei + 25° C überein. Die Kurve zeigt, daß die beiden Komponenten in flüssiger Phase im gesamten Konzentrationsbereich gerade noch unbeschränkt mischbar sind.

Aus dem rechten Grenzast der Erstarrungskurve läßt sich über die molare Gefrierpunktserniedrigung ($E_0'' = 7{,}4°$) die molare Schmelzwärme für *Chlorex* berechnen: $L_F = 1970$ cal/Mol, in guter Übereinstimmung mit den bereits von uns gefundenen Werten.

2. *Das System Chlorex—n-Propylalkohol.*

Tabelle 5. Zustandsdiagramm Chlorex—n-Propylalkohol.

x_{Chl}	Erstarrungspunkte (°C)	Entmischungspunkte (°C)
0,000	— 126,5	
0,060	— 62,2	
0,078	— 58,8	
0,096	— 55,4	
0,145		— 51,0
0,203	— 48,9	— 40,9
0,298		— 35,0
0,403		— 33,0
0,519		— 33,1
0,648	— 48,6	— 34,6
0,732		— 36,9
0,852	— 48,6	— 44,5
0,878	— 48,6	— 49,4
0,913	— 48,0	
0,956	— 47,8	
1,000	— 46,9	

Abb. 4 zeigt eine deutliche Mischungslücke; die KLT liegt bei — 32,9° C und $x_{Chl} = 0{,}450$.

3. *Die kritischen Lösungstempe-*

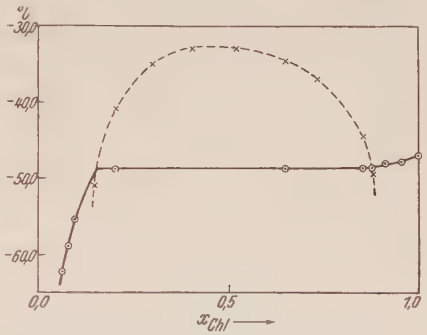


Abb. 4. Das Zustandsdiagramm des Systems Chlorex — n-Propylalkohol.

raturen des Chlorex mit der homologen Reihe der primären gesättigten aliphatischen Alkohole bis C_8.

Auf Grund des Ergebnisses beim n-Propylalkoholsystem haben wir für die n-Alkohole bis $C_8H_{17}OH$ im mittleren Konzentrationsbereich die Lagen der Entmischungskurven aufgenommen (s. Abb. 5).

Abb. 5 zeigt:

1. Äthylalkohol ist mit Chlorex schlechter mischbar als mit n-Propylalkohol: die KLT des Äthylalkoholsystems liegt höher und die Ausdehnung des Entmischungsgebietes ist wesentlich größer.

2. Vom n-Propylalkoholsystem an steigen die KLT-Werte mit wachsendem Molgewicht des n-Alkohols an; offenbar bilden die Systeme mit den geraden ν-Werten eine Gruppe, ebenso die mit den ungeraden ν-Werten, wie es bei allen oszillierenden Eigenschaften von Paraffinderivaten der Fall ist.

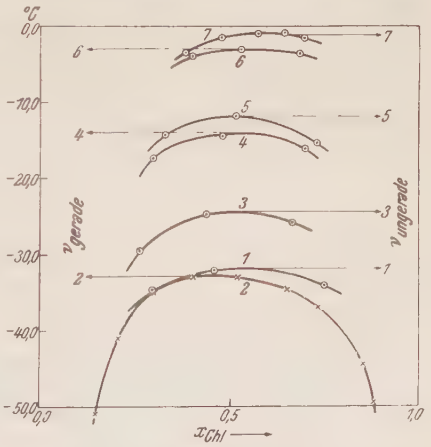


Abb. 5. Die KLT-Werte der n-Alkoholsysteme. (Die einzelnen Alkohole wurden mit ν, der Anzahl der CH_2-*Gruppen* im Alkoholmolekül, bezeichnet.)

3. Die linken Äste der Entmischungskurven aller Systeme scheinen

einem gemeinsamen Kurvenast zuzustreben, ähnlich wie nach *W. Trautvetter*[5] auch für die Systeme Chlorex—n-Paraffine.

4. Die KLT rückt mit Vergrößerung des Alkoholmoleküls in das Chlorex-reichere Gebiet; dieselbe Verschiebung tritt bei den ΔV_{max}-Werten bei + 25° C auf, ist jedoch der der ΔH_{max}-Werte bei + 25° C entgegengesetzt. Der regelmäßige Verlauf der KLT für höhere normale Alkohole ($v > 3$) deutet darauf hin, daß diese Werte für die Reinheitsprüfung — insbesondere aber auch zum Nachweis beigemischter verzweigter Isomerer[6] — von Nutzen sein können.

IV. Diskussion der Systeme: n-Alkohole—Chlorex.

Die auffallendsten Ergebnisse sind:

a) hohe *endotherme Mischungswärmen* bei + 25° C mit einem *positiven Temperaturkoeffizienten*, dabei aber erst bei ziemlich *tiefen Temperaturen* das Auftreten von *Mischungslücken*, und

b) mit steigendem Molgewicht verschieben sich die ΔH_{max}-Werte ins Alkohol-reichere Gebiet, dagegen die ΔV_{max}-Werte und die KLT-Werte ins Chlorex-reichere Gebiet.

Bei den stark endothermen Mischungen von Chlorex mit Kohlenwasserstoffen[7] traten bisher regelmäßig negative Temperaturkoeffizienten der Mischungsenthalpien auf, was eine Verstärkung des endothermen Charakters mit fallender Temperatur bedeutet. Bei einer Versuchstemperatur knapp oberhalb der KLT, also eben noch im homogen-flüssigen Mischungsbereich, nähern sich nach unseren Messungen die ΔH_{max}-Werte solcher Systeme einem Maximalwert von zirka 550 bis 570 cal/Mol Mischung, wie folgende Beispiele zeigen:

Chlorex mit	Versuchstemp. (° C)	ΔH_{max} cal Mol. Mischung	ΔC_p (max) cal/Mol	KLT (° C)	ΔH_{max} für KLT
Cyclohexan	20	+ 532	— 0,7	— 10,3	+ 553
Methylcyclohexan	20	+ 507	— 1,4	— 9,0	+ 548
n-Heptan	25	+ 540[8]	— 0,6	+ 15,5	+ 546
n-Octan	25	+ 560[8]	— 1,1	+ 19,7	+ 566

Im Gegensatz hierzu wurde beim Chlorex—n-Butylalkoholsystem bei 25° C, also noch rund 50° oberhalb der KLT dieses Systems, ein ΔH_{max}-Wert von zirka 510 cal bestimmt, so daß unter Berücksichtigung des

[5] Dissertation, Wien 1941.

[6] *H. Tschamler*, Mh. Chem. 80, 431 (1949).

[7] *H. Tschamler*, Mh. Chem. 79, [illegible] (1948). — *H. Tschamler, F. Wettig* und *E. Richter*, Mh. Chem. 80, 572 (1949).

[8] Extrapolierte Werte.

positiven Temperaturkoeffizienten dieser Mischungsenthalpie der oben für die KLT normaler Chlorexsysteme angeführte Maximalwert von 550 bis 570 cal bei zirka 40° C erreicht wird. Unter der Annahme, daß die endothermen ΔH_{max}-Werte pro CH_2-Gruppe im Alkoholmolekül annähernd konstant zunehmen, wird der maximale Grenzwert beim n-Amylalkoholsystem bereits bei zirka 35° C erreicht, würde sich somit bei den noch höheren Alkoholsystemen immer mehr der Versuchstemperatur 25° C nähern. In diesen Temperaturbereichen zeigen aber die Alkoholsysteme noch keine Mischungslücken, sondern bei allen diesen Systemen liegen die KLT-Werte erst bei wesentlich tieferen Temperaturen.

V. Vergleich mit den Systemen n-Alkohole—Benzol und n-Alkohole—n-Hexan.

1. *n-Alkohole—Benzol.*

Die von *H. Pahlke*[9] bei 20° C bestimmten Mischungswärmen des Methanol-, Äthanol-, n-Propanol- und n-Butanolsystems zeigen, daß

a) das Methanolsystem das unsymmetrischeste ist,

b) der positive Wärmebedarf mit wachsendem Molgewicht der n-Alkohole zunimmt, wobei sich deutlich die ΔH_{max}-Werte ins Alkoholreichere Gebiet verschieben, und

c) die Unterschiede zwischen den Benzol-reichen und -armen Gebieten sehr groß sind.

Weiters liegen die ΔH-Werte bei 15° C von *G. C. Schmidt*[10] des Methanol- und n-Propanolsystems sämtlich um etwa 10% unterhalb der von *H. Pahlke* bei 20° C bestimmten Werte, so daß ein positiver Temperaturkoeffizient auch bei diesen Systemen anzunehmen ist.

G. C. Schmidt bestimmte auch die Volumeffekte bei 17° C für die beiden Systeme Benzol—Methanol und—n-Propanol und fand in beiden Fällen Volumkontraktionen, wobei

a) die des n-Propanolsystems wesentlich größer als die des Methanolsystems ist (trotz der stärker endothermen Mischungswärme beim n-Propanolsystem!) und

b) beim Methanolsystem ΔV_{max} bei $x_B \simeq 0{,}62$, hingegen ΔV_{max} des n-Propanolsystems bei $x_B \simeq 0{,}25$ liegt, so daß auch bei diesem System ΔH_{max} und ΔV_{max} bei wesentlich verschiedenen Mischungskonzentrationen liegen.

Die Zustandsdiagramme des Methanol- und n-Propanolsystems wurden von *L. Vieth*[11], das des Äthanolsystems von *E. R. Washburn, V. Hnizda*

[9] *Landoldt-Börnstein*, III. Erg.-Bd., S. 2822 (1936).
[10] Z. physik. Chem., Abt. A **121**, 244 (1926).
[11] Physik. Z. **30**, 126 (1929).

und *R. Vold*[12] bestimmt. Das Ergebnis ist in allen drei Fällen dasselbe; es tritt bei dem vom Benzol ausgehenden Ast der Kristallisationskurve ein Wendepunkt auf, so daß diese Systeme im gesamten Konzentrationsgebiet in flüssiger Phase *gerade noch unbeschränkt mischbar* sind.

Die Ergebnisse an n-Alkohol—Benzolsystemen sind also, zusammengefaßt:

a) endotherme Mischungswärmen mit positiven Temperaturkoeffizienten, dabei aber — nach den Abkühlungskurven — eine *eben noch* vollständige Mischbarkeit im flüssigen Zustand, und

b) eine Verschiebung der $\Delta H_{\max}$-Werte mit steigendem Molgewicht der n-Alkohole in das Alkohol-reichere Gebiet, bzw. eine mit der Lage des $\Delta H_{\max}$ nicht in Einklang stehende Lage des $\Delta V_{\max}$.

2. *n-Alkohole—n-Hexan.*

Die Mischungswärmen bei 45° C des Methanolsystems wurden von *G. v. Elbe*[13], die ΔH-Werte bei 20° C des Äthanol-, n-Propanol-, n-Butanol- und n-Hexanolsystems von *H. Pahlke*[9] gemessen. Hieraus folgt:

a) das Methanolsystem besitzt den größten positiven Wärmebedarf und ist am unsymmetrischesten ($\Delta H_{\max}$ bei $x_H = 0{,}87$);

b) die endothermen Mischungswärmen werden von System zu System kleiner, wobei sich die $\Delta H_{\max}$-Werte ins Alkohol-reichere Gebiet verschieben, und

c) die Unterschiede zwischen Hexan-reichen und -armen Gebieten sind sehr groß.

Das Zustandsdiagramm des Methanolsystems wurde von *V. Rothmund*[14] und *E. C. Bingham*[15] genau bestimmt, wobei eine Mischungslücke (KLT bei $-42{,}8$° C und $x_H \sim 0{,}55$) gefunden wurde. Beim Äthanolsystem wurde von *J. P. Kuenen*[16] eine KLT bei -65° C festgestellt. Die Zustandsdiagramme der folgenden Systeme sind unseres Wissens nicht gemessen; jedoch werden diese Systeme sehr wahrscheinlich unbeschränkt mischbar sein, worauf auch der starke Abfall der KLT des Äthanolsystems hindeutet, und außerdem werden die endothermen Mischungswärmen wegen des Ähnlicherwerdens der beiden Komponenten ständig abnehmen.

Interessant ist jedenfalls beim Methanolsystem, daß

a) der $\Delta H_{\max}$-Wert nur zirka 2° oberhalb der KLT bei einer wesentlich anderen Konzentration liegt als die KLT, und daß

b) die beachtliche Größe des positiven Wärmebedarfes knapp oberhalb

[12] J. Amer. chem. Soc. **53**, 3239 (1931).
[13] J. chem. Physics **2**, 73 (1934).
[14] Z. physik. Chem. **26**, 456 (1898).
[15] J. Amer. chem. Soc. **37**, 549 (1907).
[16] Vgl. *J. Timmermans*, Les Solutions Concentrées, S. 379. Paris. 1936.

der Entmischungstemperaturen *wesentlich kleiner* ist als der von uns bei normalen Systemen gefundene maximale Grenzwert (550 bis 570 cal).

Auch diese Systemreihe zeigt besonders mit den niedrigen Gliedern der n-Alkohole ähnliche Anomalien wie die Benzol- und Chlorexreihe, so daß wohl angenommen werden kann, daß die Assoziation und der mit der Temperatur veränderliche Assoziationsgrad der Alkoholkomponente für die eigenartigen Erscheinungen verantwortlich ist.

VI. Das Mischungsverhalten von Anilin mit der homologen Reihe der normalen gesättigten primären aliphatischen Alkohole.

Da *Anilin*, ebenso wie *Chlorex*, als selektives Lösungsmittel für Paraffine, α-Olefine und Naphthene von Bedeutung ist, sollte noch geprüft werden, ob ein selektives Verhalten gegenüber den n-Alkoholen, wie wir dies beim *Chlorex* gefunden haben, auch hier auftritt.

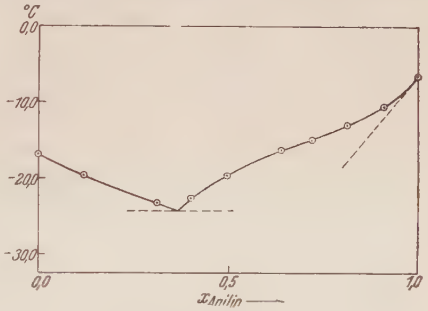


Abb. 6. Das Zustandsdiagramm des Systems Anilin—n-Octanol.

Für die Mischungswärmen des Systems Anilin—Methanol bei 25° C fand *E. J. Hartung*[17] einen exotherm-endothermen Verlauf, und zwar ist ΔH an der Anilinseite schwach endotherm (zirka + 7 cal) und an der Methanolseite exotherm (zirka — 52 cal); hingegen fanden *G. Weißenberger*, *F. Schuster* und *J. Lielacher*[18] bei 20° C einen symmetrischen, glockenförmigen, rein exothermen Kurvenverlauf ($\Delta H_{max} \simeq -55$ cal). *R. Kremann*, *R. Maingast* und *F. Gugl*[19] erhielten für das Anilin—n-Propanolsystem bei 15° C eine rein endotherme ΔH-Kurve ($\Delta H_{max} \simeq +200$ cal). Schon daraus ist, im Vergleich zu der Größe der ΔH-Werte bei den entsprechenden *Chlorex*-systemen, zu ersehen, daß sich *Anilin* mit den n-Alkoholen wesentlich besser mischt.

Da unseres Wissens keine Zustandsdiagramme von Anilin—Alkoholsystemen in der Literatur vorliegen, haben wir das System Anilin—n-Octanol aufgenommen, da am ehesten eine beschränkte Mischbarkeit mit einem langkettigen Alkohol zu erwarten wäre.

Wie Abb. 6 zeigt, sind die beiden Komponenten in flüssiger Phase

[17] Trans. Faraday Soc. **12**, 66 (1917); Int. Crit. Tabl. **V**, 156 (1929).
[18] Mh. Chem. **46**, 303 (1925).
[19] Mh. Chem. **35**, 1318 (1914).

unbeschränkt mischbar, jedoch deutet der Verlauf des vom Anilin ausgehenden Kurvenastes mit seinem deutlich ausgeprägten Wendepunkt darauf hin, daß bei noch wesentlich langkettigeren Alkoholen dieser homologen Reihe möglicherweise Entmischung eintritt.

Tabelle 6.
Zustandsdiagramm Anilin—n-Octanol.

x_{Anilin}	Erstarrungspunkte (° C)
0,000	— 16,8
0,121	— 19,6
0,310	— 23,3
0,401	— 22,8
0,495	— 19,7
0,634	— 16,3
0,720	— 14,9
0,812	— 13,0
0,912	— 10,6
1,000	— 6,3

Wir haben aus den Grenzwerten der Kurvenäste die molaren Gefrierpunktserniedrigungen E_0'' und daraus wieder die molaren Schmelzwärmen L_F der beiden reinen Komponenten berechnet:

	T_F (° K)	E_0''	L_F (cal/Mol)
Anilin.....	226,9	5,1	2580
n-Octanol	256,4	$3{,}2_5$	5240

Der von uns gefundene L_F-Wert des *Anilins* stimmt mit den besten Literaturwerten sehr gut überein; für den L_F-Wert des *n-Octanols* haben wir keine Vergleichsmöglichkeit.

Somit stellt *nur* das *Chlorex* für die *niederen Glieder der n-Alkohole* ein selektives Lösungsmittel dar.

Zusammenfassung.

1. Die untersuchten Chlorex—n-Alkoholsysteme zeigen hohe endotherme Mischungswärmen, die sich mit steigender Temperatur noch vergrößern.

2. Bei den niederen Alkoholsystemen treten Volumkontraktionen, bei den höheren Volumdilatationen auf.

3. Das System Chlorex—Methanol ist in flüssiger Phase unbeschränkt mischbar; sämtliche anderen Alkoholsysteme besitzen Mischungslücken. Die KLT-Werte steigen mit wachsendem Molgewicht des Alkohols an, und zwar ab C_3H_7OH ziemlich regelmäßig oszillierend.

4. Mit steigendem Molgewicht der Alkohole verschieben sich die $\Delta H_{\max}$-Werte in das Alkohol-reichere, dagegen die $\Delta V_{\max}$- und KLT-Werte ins Chlorex-reichere Gebiet. Die Systemreihen n-Alkohole—Benzol und n-Alkohole—n-Hexan weisen ganz ähnliche Anomalien auf, die offenbar in der Assoziation und dem mit der Temperatur veränderlichen Assoziationsgrad der Alkoholkomponente begründet sind.

5. *Chlorex* stellt für die niederen n-Alkohole ein selektives Lösungsmittel dar, während *Anilin* mit denselben Alkoholen (bis $C_8H_{17}OH$) in flüssiger Phase unbeschränkt mischbar ist.

Über Indophenole.

(II. Mitteilung.)

Von

E. Ziegler und **K. Gartler.**

Mikroelementaranalysen: **E. Wiesenberger.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

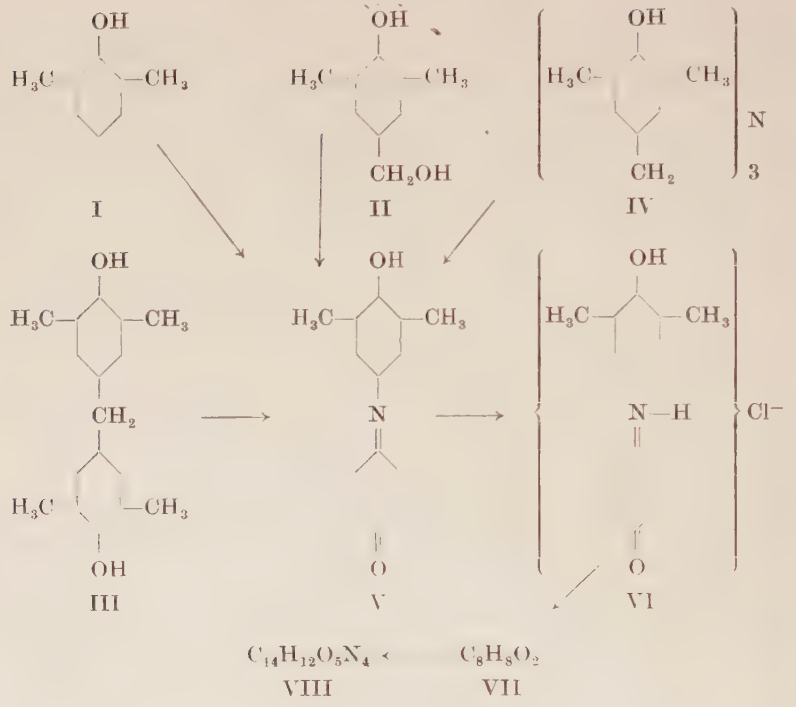
(Eingelangt am 5. Mai 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1949.)

In einer vorläufigen Mitteilung haben *E. Ziegler* und *K. Gartler*[1] auf die positiv verlaufende Umsetzung von gewissen p-substituierten Phenolen mit Chinonimidchlorid hingewiesen und damit gezeigt, daß das Eintreten der Indophenolreaktion keinen schlüssigen Beweis für das Vorhandensein von freien p-Stellen in Phenolen liefert.

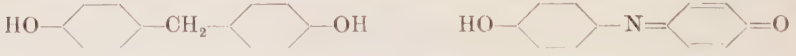
4-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohol (II), 4,4′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-diphenylmethan (III) und Tri-(4-oxy-3,5-dimethyl-benzyl-)amin (IV) geben in alkalischer Lösung mit Chinonimidchlorid in guter Ausbeute das Indophenol des 2,6-Dimethylphenols (V). Letzteres entsteht auch unter analogen Bedingungen aus 2,6-Dimethyl-phenol (I) und Chinonimidchlorid.

Das Indophenol V vermag in der Kälte mit Salzsäure ein isolierbares Salz zu bilden, dem die Konstitution VI zukommen dürfte. Durch Erhitzen mit verd. HCl tritt jedoch Spaltung des Moleküls am Brückenstickstoff ein, eine Reaktion, die bereits von *R. Möhlau*[2] bzw. von *G. Heller*[3] an Indophenolen beobachtet und eingehend studiert wurde. Als Spaltprodukt konnte 2,6-Dimethyl-benzochinon (VII) gefaßt werden, das nach der Vorschrift von *L. J. Smith* und *W. B. Irvin*[4] mit 2,4-Dinitrophenylhydrazon 4-Oxy-3,5-dimethyl-2′,4′-dinitroazobenzol (VIII) liefert.

[1] Mh. Chem. **79**, 637 (1948).
[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 2847 (1883).
[3] Liebigs Ann. Chem. **392**, 16 (1912).
[4] J. Amer. chem. Soc. **63**, 1036 (1941); Chem. Zbl. **1941 II**, 2431.



Dem Dioxy-diphenylmethan III analog verhält sich das 4,4′-Dioxy-diphenylmethan (IX). Bei Einwirkung von Chinonchlorimid tritt auch hier eine Spaltung des Moleküls unter Bildung des Indophenols[3] X ein.



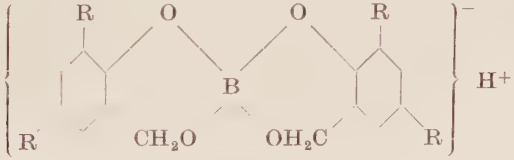
IX X

Anschließend wurde eine Reihe von Derivaten des p-Oxy-benzylalkohols bzw. 4,4′-Dioxy-diphenylmethans auf ihr Verhalten gegenüber Chinonimidchlorid untersucht, ohne die durch Spaltung entstandenen Indophenole zu isolieren. Die Umsetzungen wurden in verd. Natronlauge bzw. in Pufferlösungen vom p_H 10 (Glykokoll-NaOH und Borat-NaOH) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Die Substanzen 2 bis 4, 5 bis 8 und 9 bis 10 geben jeweils identische Indophenolderivate. Ferner ist aus der Tabelle 1 ersichtlich, daß Abkömmlinge des o-Oxy-benzylalkohols (Subst. Nr. 1, 5, 7, 13 und 14) in Boratpufferlösung mit Chinonimidchlorid keine Reaktion eingehen, eine Erscheinung, die auf die Bildung von Borsäureestern[6, 7] (XI) zurückzuführen ist.

Tabelle 1.

Nr.	Substanz	4nNaOH	Glykokoll-NaOH p_H 10	Borat-NaOH p_H 10
1	2-Oxy-benzylalkohol	+	+	—
2	4-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohol	+	+	+
3	4,4′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-diphenylmethan	+	+	+
4	Tri-(4-oxy-3,5-dimethyl-benzyl-)amin	+	+	+
5	2-Methyl-4,6-dioxymethyl-phenol	+	+	—
6	4,4′-Dioxy-3,3′-dimethyl-diphenyl-methan	+	+	+
7	4,4′-Dioxy-3,3′-dimethyl-5,5′-dioxy-methyl-diphenylmethan	+	+	—
8	Di-(4-oxy-3-methyl-phenyl-)1,1-cyclo-hexan	+	+	+
9	4,4′-Dioxy-diphenylmethan	+	+	+
10	4,4′-Dioxy-diphenyl-methylmethan	+	+	+
11	4,4′-Dioxy-diphenyl-dimethylmethan	—	—	—
12	Phenolphthalein	—	—	—
13	4,4′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetraoxymethyl-diphenylmethan	+	+	—
14	2-Methoxy-4,6-dioxymethyl-phenol	+	+	—
15	2-Methyl-4-phthalimidomethyl-phenol[5]	+	unlöslich	unlöslich
16	2-Methyl-4,6-bis-(aminomethyl-)phenol[5]	+	zögernd	—
17	2-Methyl-4,6-bis-(chloracetamido-methyl-)phenol[5]	zögernd	sehr zögernd	sehr zögernd



XI

Die Bildung von derartigen Borsäureestern ist bekanntlich von *J. V. Scudi*, *W. A. Bastedo* und *T. J. Webb*[8] zur indirekten Bestimmung des Adermins (Vitamin B_6) mit 2,6-Dichlorchinonimid benützt worden.

4,4′-Dioxy-diphenyl-dimethylmethan und Phenolphthalein setzen sich mit Chinonchlorimid nicht um, während sie mit Diazoniumsalzen im

[5] Die Synthese der Verbindungen Nr. 15, 16 und 17 sind in der VI. Mitteilung „Über Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen" (*G. Zigeuner*, *E. Ziegler* und *F. Aspan*; im Druck) beschrieben.

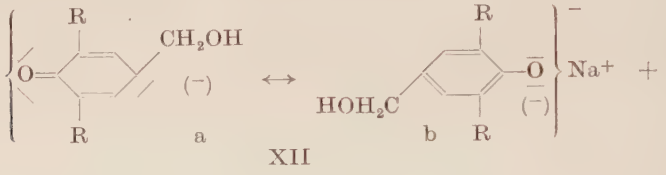
[6] *J. Böeseken* und *J. Meulenhoff*, Chem. Zbl. **1924 I**, 2500. — *J. Böeseken* und *J. A. Mys*, Chem. Zbl. **1925 II**, 1137.

[7] *H. Meerwein*, Liebigs Ann. Chem. **476**, 113 (1929).

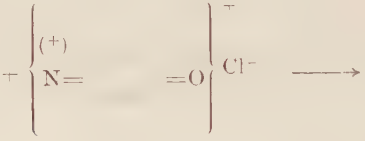
[8] J. biol. Chemistry **136**, 399 (1940); Chem. Zbl. **1942 I**, 1899.

alkalischen Medium analog den übrigen in Tabelle 1 aufgezählten Verbindungen eine Spaltung unter Bildung von Oxy-azobenzolen[9] erleiden.

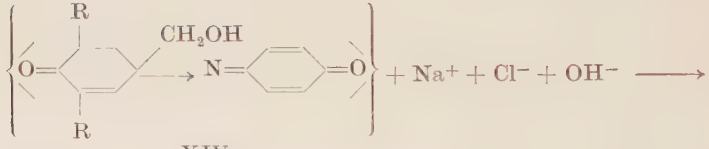
Die Parallelität, die sich aus dem Verhalten der untersuchten Substanzen gegenüber Chinonimidchlorid und Diazoniumsalzen ergibt, läßt vermuten, daß auch der Ablauf der Indophenolreaktion durch eine kationoide Substitution eingeleitet wird.



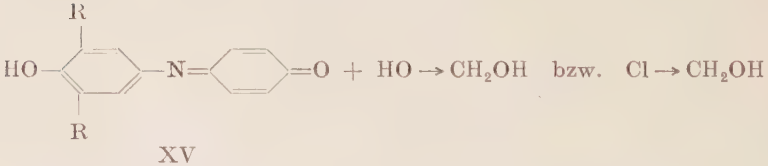
XII



XIII



XIV



XV

Das Chinonimidkation XIII tritt an die p-chinolide Grenzform des Phenolalkohols XII a unter Ausbildung der denkbaren Zwischenform XIV heran, welche in das Indophenol XV und Formaldehydhydrat- bzw. Chlormethylalkohol zerfallen wird. Dieses Schema läßt sich auch ohne weiteres zur Erklärung der Spaltung von Dioxy-diphenylmethan-Derivaten durch Chinonchlorimid heranziehen.

Da nur bei der Umsetzung von Phenolalkoholen mit Chinonimidchlorid Formaldehyd entsteht, ist primär mit der Bildung von $ClCH_2OH$ zu rechnen. Im Falle der Dioxydiphenylmethane müßte folgerichtig

[9] *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*, Mh. Chem. **79**, 42 (1948). — *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*, Mh. Chem. **79**, 363 (1948). — *G. Zigeuner* und *E. Ziegler*, Mh. Chem. **79**, 371 (1948).

Methylenchlorid gebildet werden, dessen Entstehung jedoch bisher nicht nachgewiesen werden konnte.

Es ist mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß die Indophenolreaktion sowohl bei Phenolen mit freier als auch substituierter p-Stelle nach den gleichen Gesetzen abläuft, daher sind die älteren Ansichten, die zur Deutung des Bildungsmechanismus der Indophenole herangezogen worden sind, als nicht mehr ausreichend zu betrachten. *H. Th. Bucherer*[10] meint z. B., daß das zum phenolischen Hydroxyl paraständige H-Atom an den Sauerstoff des Chinonimins und gleichzeitig der Phenolrest an den Stickstoff addiert werde. Das dabei resultierende Zwischenprodukt müßte ein p,p′-Dioxy-diphenylamin sein. *H. Th. Bucherer*[10] weist ferner auf die Möglichkeit einer 1,4-Addition des Phenols an das Chinonimid hin.

Diese Reaktionsschemen lassen sich aber nicht auf die von uns untersuchten Beispiele übertragen, da an eine Wanderung von positiv geladenen Oxymethyl- oder Oxybenzylresten in dem von dem genannten Autor besprochenen Sinne wohl kaum möglich ist.

So bleibt die oben für das Zustandekommen der Indophenolreaktion diskutierte kationoide Substitution vorderhand die beste Interpretierung und sie steht auch in Analogie zu dem Verhalten der Phenolalkohole bzw. der Dioxydiphenylmethane gegenüber Diazoniumsalzen[9], HNO_2 und HNO_3[11].

Abschließend sei noch auf eine Beobachtung hingewiesen, die bei orientierenden Versuchen mit 4,4′-Dioxy-dinaphthyl gemacht wurde. Letztere Verbindung setzt sich unter den üblichen Bedingungen mit Chinonchlorimid glatt zu einem Produkt um, das wahrscheinlich β-Oxynaphtholchinon-p-oxy-anil[12] darstellt. Versuche, die Konstitution dieses Produktes zu klären, sind im Gange.

Experimenteller Teil.

1. *Indophenol des 2,6-Dimethyl-phenols (V).*

a) *Aus 2,6-Dimethylphenol (I):* Zu einer Aufschlämmung von 0,37 g 2,6-Dimethylphenol und 0,43 g Chinonchlorimid in eine auf 0° gekühlte konz. Kochsalzlösung wurden unter Rühren 4 ccm 10%ige wäßrige NaOH zugefügt. Nach Zugabe von 1 g Kochsalz zur tiefblauen Reaktionsflüssigkeit schied sich das Natriumsalz des Indophenols V in grün fluoreszierenden, dunkelblauen Kristallplättchen aus. Das mit konz. Kochsalzlösung gewaschene Natriumindophenolat wurde mit CO_2 zerlegt. Das freie Indophenol konnte aus Aceton-Wasser in lanzettförmigen, dunkelroten Kristallen erhalten werden. Schmp. 152° u. Zers.

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigester mit kirschroter Farbe, dagegen wenig in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Wasser.

[10] Lehrbuch der Farbenchemie, S. 393. Leipzig: Verlag O. Spamer. 1914. S. 393.

[11] *E. Ziegler* und *K. Gartler*, Mh. Chem. **80**, 634 (1949).

[12] *F. Ullmann* und *J. Gnaedinger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 3444 (1912).

$C_{14}H_{13}O_2N$. Ber. C 73,97, H 5,77. Gef. C 74,11, H 5,61.

b) *Aus 4-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohol (II):* 0,46 g Phenolalkohol II wurden mit 0,43 g Chinonchlorimid, wie unter 1 a beschrieben, zur Reaktion gebracht. Ausbeute quantitativ. Schmp. und Mischschmp. 152 .

Formaldehyd wurde im Filtrat als 2,4-Dinitrophenylhydrazon identifiziert.

c) *Aus 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenylmethan (III):* 0,38 g Dioxy-diphenylmethan-Derivat III wurden mit 0,43 g Chinonimidchlorid analog behandelt. Ausbeute etwa 60%. Schmp. 152°.

d) *Aus Tri-(4-oxy-3,5-dimethyl-benzyl-)amin*[13] *(IV):* 0,52 g schwefelsaures Tribenzylamin IV wurden mit 0,43 g Chinonchlorimid umgesetzt. Ausbeute quantitativ. Schmp. und Mischschmp. 152°.

Beim Erhitzen des alkalischen Filtrats trat Geruch nach Ammoniak auf. Nach Ansäuern desselben konnte Formaldehyd, wie üblich, als 2,4-Dinitrophenylhydrazon nachgewiesen werden.

2. *Hydrochlorid des 2,6-Dimethylphenol-indophenols (VI).*

0,2 g des Indophenols V wurden in 100 ccm Trichloräthylen gelöst und in die gekühlte Lösung trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Das fein kristallin anfallende Hydrochlorid wurde nach wiederholtem Waschen mit Trichloräthylen sofort analysiert. Grellrote, in Alkohol, Essigester und Aceton ziemlich leicht lösliche Kriställchen. Unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, Ligroin und Benzol. Zersetzung über 150° unter Schwarzfärbung.

$C_{14}H_{14}O_2NCl$. Ber. C 63,74, H 5,35. Gef. C 63,46, H 5,38.

Bei Einwirkung von Feuchtigkeit tritt Spaltung des Hydrochlorids unter Rückbildung des Indophenols V ein.

3. *2,6-Dimethylchinon*[14] *(VII).*

0,23 g Indophenolderivat V wurden mit verd. H_2SO_4 einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Die in gelben Nadeln anfallende Verbindung erwies sich mit dem nach der Vorschrift von *E. Nölting* und *Th. Baumann*[14] dargestellten 2,6-Dimethylchinon identisch. Schmp. und Mischschmp. 72 .

4. *4-Oxy-3,5-dimethyl-2',4'-dinitro-azobenzol*[15] *(VIII).*

0,1 g 2,6-Dimethyl-benzochinon wurden in Wasser gelöst und mit einer 0,5%igen alkohol. Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin und einigen Tropfen konz. H_2SO_4 umgesetzt. Der voluminöse Niederschlag kristallisierte aus Toluol in verwachsenen orangefarbenen Nadeln. Schmp. und Mischschmp. 218°.

5. *Indophenol des Phenols*[3] *(X).*

0,30 g 4,4'-Dioxy-diphenylmethan (IX) wurden nach der üblichen Art mit 0,43 g Chinonimidchlorid umgesetzt. Nach Zersetzen des Natriumindophenolats mit CO_2 konnte das freie Indophenol erhalten werden. Dunkelrote Plättchen aus Benzol. Schmp. und Mischschmp. 160°.

$C_{12}H_9O_2N$. Ber. N 7,04. Gef. N 7,11.

---

[13] *A. Zinke, G. Zigeuner* und *G. Weiß*, Mh. Chem. **80**, 148 (1949).

[14] Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 1151 (1885).

[15] *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*, Mh. Chem. **79**, 363 (1948).

Die Bestimmung kleinster Mengen radioaktiver Substanzen nach der photographischen Spurenzählmethode.

Von

E. Broda.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 11. Mai 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1949.)

Einleitung.

Es ist wohlbekannt, daß außerordentlich kleine Substanzmengen durch ihre Radioaktivität nachgewiesen werden können[1]. Z. B. kann der Verteilungskoeffizient eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln noch in Konzentrationen der Ordnung 10^{-12} m radiochemisch bestimmt werden, wenn er ein radioaktives Atom enthält[2]. Biochemisch bedeutsam ist die Verfolgung von Spuren von Mineralsalzen bei ihrer Bewegung durch lebendes Gewebe auf Grund ihrer Radioaktivität. Bekannte Beispiele sind die Untersuchungen über den Bleistoffwechsel[3] des pflanzlichen und den Jodstoffwechsel[4] des tierischen Organismus. Die hohe Empfindlichkeit radiochemischer Methoden beruht natürlich auf den gewaltigen Energietönungen der radioaktiven Zerfallsvorgänge, durch die im Prinzip noch der Nachweis eines Einzelatoms ermöglicht wird, wenn es bei seinem Zerfall auf das Meßinstrument einwirkt.

Das wichtigste Meßinstrument zum Nachweis der Radioaktivität ist das *Geiger-Müller*-Zählrohr. Immerhin haften dem Zählrohr gewisse Begrenzungen an. Erstens dringt normalerweise nur ein gewisser Teil der Strahlen in das wirksame Volumen des Rohrs ein[5]. Zweitens kann man das Zählrohr, das ein recht unstabiles Instrument ist, nicht längere Zeit unbeaufsichtigt laufen lassen; daraus folgt, daß man eine verhältnis-

[1] S. *Hahn*, Applied Radiochemistry. New York. 1936.
[2] *Grahame* und *Seaborg*, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2524 (1938).
[3] *Hevesy*, Biochemic. J. **17**, 439 (1923).
[4] S. *Hevesy*, Radioactive Indicators. New York. 1948.
[5] S. jedoch *Simpson*, Rev. sci. Instruments **15**, 119 (1944).

mäßig hohe Mindestzahl von Stößen je Zeiteinheit verlangen muß. Vor allem aber gleichen sich, wie man z. B. mit dem Oszillographen leicht feststellt, qualitativ alle Stöße — ganz unabhängig von der Stärke der Primärionisation. Es kann also nachträglich keine Entscheidung getroffen werden, ob ein bestimmter Stoß durch einen Strahl aus der untersuchten Substanz, durch einen Strahl aus einer radioaktiven Verunreinigung des Präparats oder der Apparatur, oder schließlich durch einen Höhenstrahl verursacht worden ist. Selbst wenn jede Verunreinigung des Präparats vermieden werden kann, führen doch die unvermeidlichen Verunreinigungen der Werkstoffe und die Höhenstrahlung zu einem Leereffekt. Dieser muß getrennt gemessen und abgezogen werden; dazu ist aber mit Rücksicht auf die begrenzte Meßdauer und auch auf die unvollkommene Konstanz des Leerwertes nötig, daß der Betrag der echten Aktivität immerhin mit dem des Leerwertes vergleichbar ist.

Arbeitsweise mit der Photoplatte.

Das Zählrohr kann nun wirksam durch die Photoplatte ergänzt werden. Voraussetzung ist vorläufig, daß das nachzuweisende Element ein α-Strahler ist. Wenn nämlich α-aktive Atome in die Emulsion eingelagert werden, werden die Bromsilberkörner in den Bahnen der Strahlen geschwärzt. Die auf diese Weise gebildeten Spuren bestehen bei Verwendung der neuen, für diesen Zweck geschaffenen Emulsionen, die 80 Gewichtsprozent Bromsilber enthalten, aus einer fast lückenlosen Reihe von Silberkörnern[6]. Der Korndurchmesser beträgt etwa 0,3 bis 0,4 Mikron, die Gesamtlänge der Spuren — je nach Energie — meistens zwischen 15 und 30 Mikron. β-Strahlspuren sind viel länger, verschlungen, und bei Verwendung der gegenwärtig erhältlichen Platten wohl auch noch recht undeutlich.

Die Einlagerung der aktiven Atome erfolgt gewöhnlich nach der „Bademethode". Die Platte wird unter konstant gehaltenen Bedingungen für eine gewisse Zeit in eine Lösung eines Salzes des Strahlers gelegt, dann oberflächlich abgespült und an der Luft getrocknet. Während der Liegezeit (Expositionszeit) der trockenen Platte wirken die Strahlen auf sie ein und erzeugen Spuren. Sobald sich genügend viele Spuren angesammelt haben, wird die Platte entwickelt und fixiert und ist zur Spurenzählung, die unter dem Mikroskop erfolgt, bereit. Übrigens vermindert sich beim Fixieren der stark silberhaltigen Emulsion die Schichtdicke, die ursprünglich meist 50 bis 200 μ beträgt, auf die Hälfte[7, 8].

[6] *Powell, Occhialini, Livesey* und *Chilton*, J. sci. Instruments **23**, 102 (1946).
[7] *Bestenreiner*, Dissertation, Wien 1949.
[8] *Jenkner*, Dissertation, Wien 1949.
[9] *Broda*, Nature (London) **160**, 231 (1947).
[10] *Broda*, J. sci. Instruments **24**, 136 (1947).

Die Aufnahme der Verbindung durch die Gelatine erfolgt recht langsam. Annähernde Sättigung ist erst nach Tagen erreicht[9]; man begnügt sich aber praktisch mit teilweiser Sättigung. Das Ausmaß der Aufnahme hängt von den Umständen ab, insbesondere von der Konzentration, der Temperatur und dem pH-Wert der Lösung und von der Konzentration von Lösungsgenossen[8, 10]. Das Verhältnis zwischen der Konzentration der aktiven Substanz in der Emulsion und in der Tränklösung wird als der „Eindringungsfaktor" f bezeichnet. Es zeigt sich, daß trotz der Besetzung eines großen Teiles des Emulsionsvolumens durch Silberhalogenid stets $f > 1$[8, 9] ist. Dies erklärt sich zum Teil durch die Volumszunahme der Emulsion durch Quellung während der Tränkung, doch ist besonders bei niederen Konzentrationen auch starke Adsorptionswirkung unverkennbar. Die Aufnahme einer aktiven Substanz durch die Emulsion läßt sich in diesem Bereich durch eine *Freundlich*sche Adsorptionsisotherme beschreiben[9].

Die Platte kann wegen ihrer Stabilität praktisch beliebig lange Zeit nach der Tränkung wartungslos liegen gelassen werden. Sie wirkt während dieser Zeit nach einem Wort *Powells* wie eine „permanent wirksame Nebelkammer". Bei der Ausmessung können α-Strahlen bestimmter Energie (das heißt emittiert von einem bestimmten Element) stets durch ihre Bahnlänge erkannt werden. Die Spuren können daher nicht mit Spuren anderer Herkunft, z. B. mit durch Höhenstrahlen verursachten Spuren, verwechselt werden. Dabei ist es wesentlich, daß man mit dem Mikroskop jede Spur vom Anfang bis zum Ende verfolgen kann, als ob das α-Teilchen von einer unendlich dünnen Schicht emittiert wäre; eine Täuschung über die wahre Bahnlänge ist also unmöglich. Dies läßt sich auch so ausdrücken, daß der Leerwert bei der Plattenmethode null ist.

Der Bruchteil der je Sekunde zerfallenden Atome (die „Zerfallskonstante") ist durch $\tau_{1/2}{}^{-1} \cdot \ln 2$ gegeben, wobei $\tau_{1/2}$ die Halbwertszeit ist. Daher ist die Zahl n der Spuren je Gesichtsfeld des Mikroskops durch die Spurenzahlgleichung

$$n = c \cdot v \cdot f \cdot t \cdot \tau_{1/2}{}^{-1} \cdot \ln 2 \cdot L$$

gegeben. Dabei ist c die Konzentration der Tränklösung in g-Atomen/cm³, v das zylindrische, einem Gesichtsfeld entsprechende Volumen, t die Expositionszeit und L die *Loschmidt*sche Zahl. Vorausgesetzt ist, daß $\tau_{1/2} \gg t$; falls dies nicht zutrifft, ist die Gleichung durch eine einfache Exponentialfunktion zu vervollständigen. Zur Auswertung wird zunächst der Zahlenwert von f unter den gegebenen Tränkbedingungen mit Hilfe einer geeigneten gravimetrischen[11] oder radioaktiven[12, 13] Methode er-

[11] *Broda* und *Wright*, Nature (London) **158**, 871 (1946).

[12] *Broda*, Nature (London) **158**, 872 (1946).

[13] *Bestenreiner* und *Broda*, Nature (London) **164**, 658 (1949) und im Druck.

mittelt. Sodann kann aus dem experimentell bestimmten Wert von n entweder bei bekanntem c die Halbwertszeit oder bei bekanntem $\tau_{1/2}$ die Konzentration berechnet werden.

(Die Ermittlung von f kann übrigens unterbleiben, wenn man statt der „Bademethode" die „Tropfenmethode" zur Tränkung verwendet. Dabei wird ein Tropfen bekannten Gewichts auf die Plattenoberfläche aufgetragen und vollkommen absorbiert. Diese Vorgangsweise bringt auch eine bedeutende Verbesserung der Erfassungsgrenze mit sich, da ja nun die gesamte vorhandene Substanzmenge ausgenützt wird. Diese Vorteile werden aber durch den Nachteil erkauft, daß im Gegensatz zur Bademethode die Verteilung der gelösten Substanz über die Emulsion nicht mehr gleichmäßig ist und daß daher die ganze benetzte Fläche ausgezählt werden muß.)

Anwendungsmöglichkeiten und Vergleich mit dem Zählrohr.

Die erstere Möglichkeit (Bestimmung von $\tau_{1/2}$ aus n und c) ist z. B. zur Bestimmung von unteren Grenzen der Halbwertszeit des α-Zerfalls von Elementen herangezogen worden[13, 14]. Es hat sich dabei ergeben, daß die Elemente Ti, Zn, Rb, Mo, Zr, Cs, Pr, Nd, Pb und Bi, falls sie überhaupt α-aktiv sein sollten, jedenfalls etwa 10^6mal weniger aktiv als Th und 10^4mal weniger aktiv als Sm sind. Auch haben sich Beweisgründe gegen die von verschiedener Seite vermutete Anwesenheit eines α-aktiven Isotops des Elements 61 in Mineralien der seltenen Erden geben lassen. —

Die zweite Möglichkeit (Bestimmung von c aus n und $\tau_{1/2}$) ist es, die zum *analytischen* Nachweis *geringster Substanzmengen* ausgenützt werden kann. Wenn in die Spurenzahlgleichung als Zahlenwerte $v = 10^{-7}$ cm^3, $f = 10$, $t = 10^6$ sec. und $L = 6 \cdot 10^{23}$ eingesetzt werden, erhält man für die Konzentration, bei der noch eine Spur in 100 Gesichtsfeldern zu finden ist, bei der also $n = {}^1/_{100}$, den ungefähren Wert $c = 2{,}5 \cdot 10^{-26}\, \tau_{1/2}$; dabei ist natürlich $\tau_{1/2}$ in Sekunden und c in Grammatomen/cm^3 auszudrücken. Diese Grenzkonzentration beträgt also z. B. für natürliches Uran (effektive Halbwertszeit ${}^1/_2 \cdot 4{,}5 \cdot 10^9$ Jahre, da die stets vergesellschafteten Isotope U I und U II gleichviele α-Teilchen emittieren) etwa $1{,}8 \cdot 10^{-6}$ Mol/l; dagegen für das längstlebige Isotop des Polonium (Radium F; Halbwertszeit 140 Tage) bereits nur mehr $3 \cdot 10^{-16}$ Mol/l.

Nun mögen die auf diese Weise bestimmbaren Konzentrationen auf absolute Substanzmengen (k) umgerechnet werden. Eine Plattentränkung läßt sich bereits mit ${}^1/_2$ cm^3 Lösung bequem vornehmen. In dieser Menge Lösung müssen also allgemein k $1{,}25 \cdot 10^{-26}\, \tau_{1/2}$ Mole

[14] *Jenkner* und *Broda*, Nature (London) **164**, 412 (1949).

Substanz vorhanden sein, damit eine Spur in 100 Gesichtsfeldern gefunden wird. Dies entspricht bei effektiven Halbwertszeiten von $2{,}25 \cdot 10^9$ Jahren (U) und 140 Tagen (Po) Erfassungsgrenzen der Größenordnungen 10^{-9} und 10^{-19} Mol.

Jetzt kann der Vergleich mit dem Zählrohr gezogen werden. Wegen der begrenzten Meßzeit und der Inkonstanz des Leerwertes des Zählrohres muß die Mindestaktivität wohl etwa 0,1 Stöße/Sekunde betragen. Es soll weiter angenommen werden, daß jeder einzelne Zerfall im Präparat tatsächlich das Zählrohr betätigt, was nur bei besonders gebauten Geräten[5] zutrifft. Da die Aktivität A des Präparats durch

$$A = k \cdot L \cdot \ln 2 \cdot \tau_{1/2}{}^{-1}$$

gegeben ist, gilt bei Verwendung des Zählrohres angenähert

$$k = 2{,}5 \cdot 10^{-25}\, \tau_{1/2}.$$

Nach der Plattenmethode können also selbst unter den hier gemachten vorsichtigen Ansätzen etwa zwanzigmal kleinere Substanzmengen als mit dem Zählrohr nachgewiesen werden; dieses Ergebnis ist unabhängig von der Halbwertszeit. Das Verhältnis würde sich bei entsprechender Verlängerung der Expositionszeit, bei Vergrößerung des durchsuchten Emulsionsvolumens oder bei Übergang zur Tropfenmethode um ein Vielfaches vergrößern.

Allgemein läßt sich sagen: Bei Anwendung der Platte kann wegen ihrer Stabilität und wegen des Fehlens eines Leerwertes die in den radioaktiven Methoden gelegene prinzipielle Möglichkeit der Erfassung jedes einzelnen Atoms, soweit es während der Versuchsdauer zerfällt, tatsächlich ausgenützt werden. Damit ist jedenfalls bei der Tropfenmethode für Elemente mit kurzlebigen α-aktiven Isotopen die theoretische Grenze analytischer Empfindlichkeit erreicht.

Für die Spurenzählmethode brauchbare Elemente.

Die folgenden brauchbaren α-aktiven Isotope stehen in der Natur zur Verfügung oder können künstlich erzeugt werden: $^{240}\mathrm{Cm}$ ($\tau_{1/2}$ = 30 d), $^{242}\mathrm{Cm}$ (150 d), $^{241}\mathrm{Am}$ (500 a), $^{238}\mathrm{Pu}$ (50 a), $^{239}\mathrm{Pu}$ (24000 a), $^{237}\mathrm{Np}$ ($2{,}2 \cdot 10^6$ a), $^{232}\mathrm{U}$ (70 a), $^{233}\mathrm{U}$ (160000 a), $^{234}\mathrm{U}$ (230000 a), $^{238}\mathrm{U}$ ($4{,}5 \cdot 10^9$ a), $^{231}\mathrm{Pa}$ (32000 a), $^{228}\mathrm{Th}$ (1,9 a), $^{230}\mathrm{Th}$ (83000 a), $^{232}\mathrm{Th}$ ($1{,}4 \cdot 10^{10}$ a), $^{224}\mathrm{Ra}$ (3,64 d), $^{226}\mathrm{Ra}$ (1590 a), $^{211}\mathrm{At}$ (7,5 h; 40% zerfallen in anderer Weise), $^{210}\mathrm{Po}$(140 d), $^{152}\mathrm{Sm}$ ($2{,}6 \cdot 10^{11}$ a). Außerdem sind Isotope von Pb und Bi verfügbar, die zwar selbst β-Strahlen emittieren, deren Tochtersubstanzen aber α-Strahler sind, so daß die Konzentration der Muttersubstanz doch aus der Zählung der α-Spuren abgeleitet werden kann. Der β-Zerfall von Thorium B (^{212}Pb) ist nämlich stets von der Entstehung einer α-Spur aus ThC oder ThC′ gefolgt; der β-Zerfall von Radium E (^{210}Bi) zieht den α-Zerfall eines

Poloniumatoms nach sich. Die wirksamen Halbwertszeiten der Muttersubstanzen sind 10,6 Stunden und 5 Tage. Li und B lassen sich bestimmen, da diese beiden Elemente bei Bestrahlung mit Neutronen unter α-Strahlemission zersetzt werden. In letzter Zeit besteht auch Aussicht auf gegen β-Strahlen hinreichend empfindliche Platten[15].

Häufig wird die Plattenmethode *zu* empfindlich sein. Man wird dann die Aktivität durch Verdünnung mit inaktiven oder längerlebigen Isotopen verkleinern. Übrigens empfiehlt sich im Rahmen der Bademethode eine solche „isotope Verdünnung" schon deshalb, weil man dann leichter einen definierten Wert des Eindringungsfaktors erhält. So wird man in der Regel Thorium B mit inaktivem Blei verdünnen. Dann muß man natürlich die Halbwertszeit in den oben gegebenen Beziehungen, einschließlich der Spurenzahlgleichung, noch mit einem Verdünnungsfaktor (Verhältnis der Zahlen der inaktiven und der aktiven Atome) multiplizieren. Freilich existieren nicht immer inaktive oder langlebige Isotope; z. B. nicht im Falle des Poloniumisotops RaF.

Die Spurenzählmethode ist praktisch zur Untersuchung des Bleistoffwechsels am Kaninchen und seiner Beeinflussung durch BAL („British Anti-Lewisite") verwendet worden. Das benützte Bleiisotop war Thorium B. Die Empfindlichkeit war für die Bestimmung des Bleigehaltes auch in Organen geringer Masse, die am Bleistoffwechsel nur wenig teilnehmen (z. B. der roten Blutkörperchen), hinreichend. Einzelheiten werden an anderer Stelle berichtet werden.

Zusammenfassung.

Die Zählung von α-Strahlspuren in photographischen Emulsionen wird beschrieben. Die zu prüfende Substanz wird durch Baden der Platte in einer Lösung in die Emulsion eingelagert. Die Zählungen können entweder — bei bekannter Konzentration in der Emulsion — zur Bestimmung von Halbwertszeiten, oder — bei bekannter Halbwertszeit — zur analytischen Bestimmung aktiver Stoffe dienen. Die Erfassungsgrenzen liegen noch niedriger als bei der Bestimmung mit Hilfe des *Geiger-Müller*-Zählrohres. Die Methode eignet sich für den empfindlichen Nachweis einer Anzahl von Elementen, einschließlich Sm, Pb, Bi, Ra, Th und U.

[15] *Berriman*, Nature (London) **162**, 992 (1948).

Notiz über den Mechanismus der Oxydation von Nitrit zu Nitrat.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 12. Mai 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1949.)

Kürzlich[1] habe ich darauf hingewiesen, daß einer der oxydierenden Wege im Zuge des Mechanismus der Reaktionen mit Salpetrigsäure als *Oxydans* die Reaktionenfolge

$$HNO_2 \rightleftarrows NO^+ + OH^-,$$
$$NO^+ + e \rightarrow NO$$

sein dürfte, eine Auffassung, die insbesondere durch experimentelle Befunde an Hand der Bleikammerreaktion gestützt werden konnte. Im Verfolg dieser Auffassung dürfte für den Mechanismus der Reaktionen mit Salpetrigsäure als *Reduktans*, auf dem Wege ihrer Oxydation zu Salpetersäure, insbesondere[2a] der inverse Vorgang

$$NO \rightarrow NO^+ + e,$$
$$NO^+ + OH^- \rightleftarrows HNO_2$$

in Betracht zu ziehen sein. Welcher Art der Elektronakzeptor ist, hängt selbstverständlich von der Natur des betreffenden Oxydationsmittels ab. Ist letzteres Sauerstoff, so scheint die Erfahrung, daß es in wäßrigem

[1] Mh. Chem. 80, 379 (1949).

[2a] Der zweite Weg (s. Anm. 1)

$$NO_2^- \rightarrow NO_2 + e$$

[s. auch *E. Abel*, Über „persalpetrige Säure", Mh. Chem. 80, 449 (1949)] dürfte gegenüber dem über NO führenden im allgemeinen wesentlich zurücktreten; dies kann wohl aus der Erfahrung geschlossen werden, daß Nitrit im allgemeinen und auch im vorliegenden Falle (s. w. u.) der Ansäuerung bedarf, um im genannten Sinne wirksam zu sein.

System vornehmlich alkalische[2b] — oder schwach saure[3] – Lösungen[4] sind, die Oxydation durch Sauerstoff (Luft) begünstigen, dafür zu sprechen, daß in Gegenwart von Wasser (Feuchtigkeit) solcher Akzeptor von einer — unspezifischen — Reaktion zwischen O_2 und O^{2-}-Ion geliefert wird[5]:

$$O_2 + O^{2-} \rightarrow O_2^- + O^-,$$

mit den anschließenden Folgereaktionen

$$O_2^- + H^+ \rightarrow HO_2,$$

$$O^- + H^+ \rightarrow OH,$$

so daß es gewissermaßen das „Hydrolyseprodukt" des Sauerstoffs ist, das zum unmittelbaren Oxydans wird:

$$O_2 + H_2O \rightarrow OH + HO_2.$$

Die Kinetik der Oxydation von Nitrit zu Nitrat ist vor einem Vierteljahrhundert von *W. Reinders* und *S. I. Vles*[6] sehr eingehend untersucht worden. Die Verfasser fanden, daß die Oxydation von Nitrit an die Gegenwart von salpetriger Säure[7] geknüpft ist, und daß die Oxydationsgeschwindigkeit dem Quadrate der Konzentration der letzteren proportional und nahezu unabhängig vom Sauerstoffdruck ist. Demgemäß sehen die Verfasser den Mechanismus dieser Kinetik in der Reaktionenfolge[8]

[2b] S. z. B. *W. Feitknecht*, Allgemeine Gesichtspunkte über die Oxydation mit molekularem Sauerstoff. Helv. chim. Acta **24**, 670 (1941).

[3] S. z. B. *A. P. Belopol'skii* und *V. V. Urusov*, Zhur. Priklad Khim. **21**, 903 (1948); die Ergebnisse von *J. R. Pound* [J. physic. Chem. **43**, 955 (1939)] sind wenig durchsichtig.

[4] Also entgegen den durch das O_2-O^{2-}-Potential gegebenen energetischen Beziehungen.

[5] Daß in Reaktion zwischen Reduktans und O_2 primär O_2^--Ion gebildet wird, ist mehrfach diskutiert worden; s. z. B. *J. Weiß*, Trans. Faraday Soc. **31**, 668 (1935); *M. H. Gorin*, Ann. N. Y. Acad. Sci. **40** Art. 2, 123 (1940).

[6] Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 1 (1925). — Im Hinblick auf die Mannigfaltigkeit der Studien, die *Reinders* und seine Schule der Kinetik oxydabler Systeme durch Sauerstoff gewidmet haben [*W. Reinders* und *S. I. Vles*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 29, 249 (1925); *W. Reinders* und *P. Dingemans*, ibid. **53**, 209, 231, 239 (1934)], sei bemerkt, daß ein weiterer Weg der Oxydation durch O_2 bzw. durch OH-Radikale in Anlagerung der letzteren bestehen könnte, etwa analog der Anlagerung Wasserstoffsuperoxyd entstammender OH-Radikale unter Öffnung von Kohlenstoffdoppelbindungen. Die Anlagerung zweier OH-Radikale unter gleichzeitiger H_2O-Abspaltung würde z. B. von SO_3^{2-} zu SO_4^{2-} führen. Eine solche Möglichkeit stände offenbar in keinerlei Gegensatz etwa zu den wohlbekannten Einblicken und Befunden *F. Habers* [Naturwiss. **19**, 450 (1931); *J. Franck* und *F. Haber*, S.-B. preuß. Akad. Wiss., physik.-math. Kl. **1931**, 250].

[7] Vgl. Anm. [2a]. S. auch *S. S. Perel'man*, *E. N. Strakhova* und *R. Kh. Telesova*, J. chem. Ind. (USSR.) **15**, Nr. 12, 28 (1938).

[8] In einer vom Original etwas abweichenden, in den wesentlichen Punkten übereinstimmenden Fassung.

$$2\,(2\,HNO_2 \rightarrow NO + NO_2 + H_2O), \tag{1}$$

$$2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2, \tag{2}$$

$$2\,(2\,NO_2 \rightarrow N_2O_4),$$

$$2\,(N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3), \tag{3}$$

$$2\,HNO_2 + O_2 \rightarrow 2\,HNO_3$$

mit (1) als geschwindigkeitbestimmendem Schritt:

$$-\frac{d(HNO_2)}{dt} = 2\left(-\frac{d(O_2)}{dt}\right) = k\,[HNO_2]^2,$$

$$k = 7{,}0^9\ [(\mathrm{Mol/L})^{-1}\,\mathrm{min}^{-1};\ 25^\circ\,\mathrm{C}].$$

Im Sinne des oben entwickelten Mechanismus ist Reaktionsschritt (2) zu modifizieren und durch electron transfer zwischen NO und OH-Radikal zu ersetzen:

$$NO + OH \rightarrow NO^+ + OH^- \rightarrow NO \cdot OH \rightleftarrows HNO_2;$$

der oxydierende Schritt bei Oxydation von Nitrit (Salpetrigsäure) zu Nitrat (Salpetersäure) wäre demnach Oxydation von Stickoxyd zu salpetriger Säure.

Eine Reihe von Fragen bleibt allerdings offen, so hinsichtlich einer etwaigen Reaktion von OH etwa auch mit NO_2, über $NO_2{}'$, dessen Existenz insbesondere von *C. K. Ingold* und seiner Schule[10] sowie von amerikanischen Forschern[11] nachgewiesen wurde, insbesondere aber hinsichtlich des Schicksals des zweiten primären Reaktionsproduktes beim Umsatz zwischen O_2 und O^{2-}, des HO_2-Radikals. Soweit dieses Radikal gleichfalls als Elektronakzeptor wirkt[12], läge, intermediär, Bildung von H_2O_2 vor, wenn auch vielleicht in kaum nachweisbarer Konzentration[13].

[9] In Essigsäure-Azetat-Pufferlösungen wurde $k = 10{,}2$ gefunden.

[10] *E. D. Hughes, C. K. Ingold* und *R. I. Reed*, Nature (London) **158**, 448 (1946); *R. J. Gillespie, J. Graham, E. D. Hughes, C. K. Ingold* und *E. R. A. Peeling*, ibid. **158**, 480 (1946); *D. G. Goddard, E. D. Hughes* und *C. K. Ingold*, ibid. **158**, 480 (1946); *C. K. Ingold, D. G. Millen* und *H. G. Poole*, ibid. **158**, 480 (1946); *E. S. Halberstadt, E. D. Hughes* und *C. K. Ingold*, ibid. **158**, 514 (1946). S. ferner *G. A. Benford* und *C. K. Ingold*, J. chem. Soc. London **1938**, 929; *G. M. Bennett, J. C. D. Brand* und *Gwyn Williams*, ibid. **1946**, 869; *G. M. Bennett, J. C. D. Brand, D. M. James, F. G. Saunders* und *Gwyn Williams*, ibid. **1947**, 479, 1185.

[11] *F. H. Westheimer* und *M. S. Kharasch*, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1871 (1946).

[12] Also oxydierend im Sinne von $HO_2 + e \rightarrow HO_2{}^-$, und nicht (auch) reduzierend im Sinne von $HO_2 \rightarrow H^+ + O_2 + e$ betätigt, auch nicht unter Sauerstoffentwicklung sekundär OH liefernd.

[13] In anderen Fällen scheint Oxydation durch Sauerstoff von nachweislicher Bildung von H_2O_2 begleitet zu sein. Die nicht nur oxydierende, sondern auch reduzierende Funktion von H_2O_2, bzw. von HO_2 (s. Anm. 12) kann

In Reaktionslinie (1) liegt, wie aus unseren seinerzeitigen Untersuchungen[14] zur Kinetik der salpetrigen Säure hervorgeht, ein Gleichgewichtssystem vor, solange die Rechtskomponenten nicht Gelegenheit haben, ihrerseits, und zwar mit hinreichender Geschwindigkeit, weiter zu reagieren. Aus der freien Energie von

$$2\,HNO_2\,(aq) = NO\,(g) + NO_2\,(g) + H_2O\,(l); \quad \Delta F = +\,2090\,\text{cal}\ (25^\circ\,C)$$

folgt für dieses Gleichgewicht

$$K_p = \frac{p_{NO}\,p_{NO_2}}{[HNO_2]^2} = 2{,}9\cdot 10^{-2};\ K_{[NO],\,p_{NO_2}} = 5{,}7\cdot 10^{-5};$$

$$K_c = \frac{k}{k_c'} = \frac{[NO]\,[NO_2]}{[HNO_2]^2} \sim 10^{-7}\,(25^\circ\,C),$$

wenn mit k und k_c' die gegenläufigen Geschwindigkeitskoeffizienten des Umsatzes

$$2\,HNO_2\,(aq) = NO\,(aq) + NO_2\,(aq) + H_2O\,(l); \quad \Delta F \sim +\,9500\,\text{cal}\ (25^\circ\,C)$$

bezeichnet werden und die Löslichkeit von $NO_2\,(g)$ von der Größenordnung der von $NO\,(g)$ ($= 1{,}93\cdot 10^{-3}$; Mol/L; 25° C) angenommen wird. Die Geschwindigkeit der Oxydation von HNO_2 durch Sauerstoff mißt nach *Reinders* und *Vles* die Geschwindigkeit dieser links → rechts-Reaktion, was sohin bedeutet, daß die Oxydation schnell genug vor sich geht, um die Gegenreaktion, mit $k_c' = \frac{k}{K_c} \sim \frac{10^{+1}}{10^{-7}} \sim 10^8$, praktisch vollkommen zu unterdrücken. An diesem Sachverhalt hat offenbar nicht nur die dauernde Wegfangung von Stickoxyd, bruttogemäß durch O_2, ihren Anteil, sondern im Wege der Hydrolyse auch die dauernde und schnelle Wegfangung von Stickstofftetroxyd [Reaktionslinie (3)], das, sobald NO seine stationäre Konzentration erreicht hat, bruttogemäß nach

$$4\,HNO_2 + O_2 \rightarrow 2\,N_2O_4 + 2\,H_2O$$

dauernd gebildet wird.

Die Geschwindigkeit dieses hydrolytischen Verbrauches von N_2O_4 läßt sich nun genauer angeben, als dies seinerzeit[15] möglich war, da das Gleichgewicht der Reaktion

$$4\,HNO_2\,(aq) = 2\,NO\,(g) + N_2O_4\,(g) + 2\,H_2O\,(l);$$

$$\Delta F = +\,2980\,\text{cal};\ (25^\circ\,C)$$

ihrerseits zu einer Herabminderung der Oxydationsgeschwindigkeit mit steigender Alkalikonzentration führen, wofür gewisse Anzeichen vorzuliegen scheinen.

[14] *E. Abel, H. Schmid* und Mitarbeiter *(S. Babad, E. Römer)*, Z. physik. Chem., Abt. A **132**, 55 (1928); **134**, 279 (1928); **136**, 135, 419, 430 (1928); **148**, 337 (1930).

nun exakt berechenbar ist:

$$\Gamma_p = \frac{p^2_{NO}\, p_{N_2O_4}}{[HNO_2]^4} = 6{,}5 \cdot 10^{-3}; \quad \Gamma_{[NO],\, p_{N_2O_4}} = 2{,}4 \cdot 10^{-8};$$

$$\Gamma_c \,^{16} = \frac{[NO]^2\,[N_2O_4]}{[HNO_2]^4} \sim 10^{-11}; \quad (25^\circ\,C);$$

hieraus folgt[15]

$$-\frac{d(N_2O_4)}{dt} = \varkappa_p\, p_{N_2O_4} = \varkappa_c\,[N_2O_4] = \varkappa_p \Gamma_p \frac{[HNO_2]^4}{p^2_{NO}} = \varkappa_c \Gamma_c \frac{[HNO_2]^4}{[NO]^2} =$$

$$= \frac{46}{3} \frac{[HNO_2]^4}{p^2_{NO}} = 5{,}7 \cdot 10^{-5\,17} \frac{[HNO_2]^4}{[NO]^2},$$

und daher

$$\varkappa_p = \frac{46}{3 \cdot \Gamma_p} = 2{,}4 \cdot 10^3; \quad \varkappa_c \sim 10^6.$$

Trotz dieses großen Betrages von $\varkappa_c$ ist im Falle der viel diskutierten Zersetzung von HNO_2 zu NO und HNO_3 für alle experimentell in Betracht kommenden Konzentrationen an salpetriger Säure die durch die Hydrolyse der Rechtskomponente N_2O_4 bedingte Verschiebung aus der Gleichgewichtslage, in welcher sich die drei Komponenten von (1) zunächst befinden, so geringfügig, daß hier diese Folgereaktion praktisch *im* Gleichgewicht verläuft. Demgegenüber ist im Falle der Oxydation von HNO_2 durch Sauerstoff diese Verschiebung aus der Gleichgewichtslage eine so weitgehende, daß (1) zu praktisch einseitiger Reaktion wird.

Zusammenfassung.

Es wird der oxydierende Schritt bei der Oxydation von Nitrit (salpetriger Säure) zu Nitrat (Salpetersäure) durch Sauerstoff in electron transfer zwischen Stickoxyd und OH-Radikal gesehen; ersteres entstammt der bekannten Zerfallsreaktion von HNO_2, die Herkunft des letzteren wird einem primären Umsatz zwischen molekularem Sauerstoff und O^{2-}-Ion zugeschrieben. Einige weitere Bemerkungen zum Mechanismus der genannten Oxydation werden angeschlossen.

---

[15] *E. Abel* und *H. Schmid*, Z. physik. Chem., Abt. A **134**, 279 (1928), insb. S. 298.

[16] Unter der gleichen Voraussetzung über die größenordnungsmäßige Löslichkeit von N_2O_4 (*g*) wie hinsichtlich NO_2 (*g*).

[17] L. c. S. 297; unter Hinweglassung des Einflusses der ionalen Konzentration.

Über die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Eisensalze II[1].

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 20. Mai 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1949.)

Seit Einreichung von I[1] ist eine Reihe weiterer Mitteilungen[2] über den im Titel genannten Gegenstand erschienen, die das Interesse zeigen, das der Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Eisensalzen zur Zeit entgegengebracht wird, insbesondere in Hinblick auf die Rolle der Radikale, die bei dieser Umsetzung ins Spiel treten.

In I bzw. in meiner vorausgegangenen vorläufigen Mittlg.[1] wurde

[1] Unter I sei meine Publikation gleichen Titels verstanden, Mh. Chem. **79**, 457 (1948); vorläufige Mittlg. gleichen Titels, Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 79 (1948), erschienen im Heft 5/6, Mai/Juni 1948; s. Anm. 2.

[2] *J. Weiß*, Discussions of the Faraday Society **2**, 212 (1947), ersch. Okt. 1948; *V. S. Andersen*, Acta chem. Scand. **2**, 1 (1948); *J. Weiß* und *C. W. Humphrey*, Nature (London) **163**, 691 (1949); *W. G. Barb, J. H. Baxendale, Philip George* und *K. R. Hargrave*, ibid. **163**, 692 (1949, Heft v. 30. April).

Die beiden letztgenannten Arbeiten nehmen von meinen eigenen Ausführungen über diesen Gegenstand (s. Anm. 1) keinerlei Notiz, obwohl nahezu ein Jahr seit dem Erscheinen meiner vorläufigen, alles Wesentliche enthaltenden Publikation (Österr. Chemiker-Ztg., l. c.) verstrichen war. Dieser Vorhalt oder — richtiger — Vorwurf trifft insbesondere Herrn *Weiß*, dem ich lange vor Einreichung meiner ausführlichen Arbeit (Mh. Chem., l. c.) eine Kopie meines Manuskripts eingeschickt hatte, mit dem ich mündlich wie schriftlich in wiederholter eingehender Diskussion stand, und der meine beiden Publikationen unmittelbar nach deren Erscheinen von mir zugesandt erhielt. Bei Herrn *Weiß* zumindest kann also von einem Übersehen der neuesten Literatur nicht die Rede sein, vielmehr liegt ein arger Verstoß gegen die selbstverständlichen Pflichten wissenschaftlicher Publikation vor.

Einer freundlichen Mitteilung des Herrn *A. I. Madalia*-Minnesota verdanke ich den Hinweis, daß unter Prof. *Kolthoffs* Leitung eine Reihe von Arbeiten über das hier in Rede stehende Problem durchgeführt wurde, die demnächst erscheinen werden; ein von *Kolthoff* und *Madalia* herrührender Überblick mit ausführlicher Literaturangabe (mir freundlichst als Manuskript zugemittelt) ist für das J. of Polymer Science bestimmt.

erstmalig durch mich darauf hingewiesen, daß die vielzitierte Arbeit von *F. Haber* und *J. Weiß*[3] nicht zurecht bestehen kann, da mit der dort dargelegten Theorie der H_2O_2-Umsetzung[4] die experimentell sichergestellte Kinetik[5] der Ferriionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds in Widerspruch steht. Daß die Bedeutung des daselbst behaupteten Mechanismus über den Spezialfall der Reaktion der Eisensalze hinausreichen würde, zeigt die folgende Überlegung.

H_2O_2 wirkt, gerade im Sinne der wohlbekannten und verifizierten *Haber*schen Anschauung, als Oxydans wohl kaum anders als nach dem Schema

$$H_2O_2 + e \rightarrow OH^- + OH;$$

der experimentelle Erweis eines Mechanismus, wonach, wie *Haber* und *Weiß* annehmen, H_2O_2 selbst als OH-Akzeptor fungiert und die sich hiernach ergebende Reaktionenfolge

$$H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2, \qquad (\alpha)$$

$$HO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH + O_2 \qquad (\beta)$$

für H_2O_2-Katalyse verantwortlich ist, wäre aus dem Grunde von erheblicher Tragweite, weil diese Reaktionenfolge in ihren Komponenten substrat*unabhängig* ist und daher erwarten läßt, daß sich diese zwei Reaktionslinien — prinzipiell ganz allgemein, wenn auch in wechselndem Ausmaße — zwischen die beiden für Oxydation durch H_2O_2 charakteristischen Reaktionslinien (a), (b), in formaler Darstellung:

$$H_2O_2 + R \rightarrow R^+ + OH^- + OH \qquad (a)$$

$$OH + R\,(R^+) \rightarrow R^+\,(R^{2+}) + OH^-, \qquad (b)$$

---

[3] *F. Haber* und *J. Weiß*, The katalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **147**, 332 (1934); Naturwiss. **20**, 948 (1932).

[4] In der Literaturübersicht I, S. 458, Anm. 6 ist die Notiz von *W. C. Bray* und *M. H. Gorin*, Communication to the Editor, J. Amer. chem. Soc. **54**, 213 (1932), versehentlich nicht mit aufgenommen worden.

[5] In einer allerdings unter geringer Variation der Versuchsbedingungen durchgeführten Arbeit über Ferrisalzkatalyse in salpetersauren H_2O_2-Lösungen findet *V. S. Andersen* (s. Anm. 2) nach streng monomolarem Verlauf der H_2O_2-Katalyse bis zu etwa 75%igem oder selbst 80%igem Aufbrauch des Wasserstoffsuperoxyds bei weiterem Fortschreiten geringfügige Abweichungen von der Monomolarität. Daß hierdurch die Gleichsetzung der Geschwindigkeiten der beiden gegenläufigen Prozesse, der Ferrooxydation und der Ferrireduktion, im exakten Katalysefall (in I mit dem Index k bezeichnet) berührt wird, kann wohl als ausgeschlossen gelten: daß anderseits sich gewisse kinetische Teilfragen noch ergeben könnten, mag sein, doch mahnt schon allein die Gegenwart von HNO_3 in dem von *Andersen* untersuchten System zu Vorsicht. Dem Mechanismus, den *Andersen* aus den erwähnten Abweichungen ableitet, kann keinesfalls zugestimmt werden.

gleichsam einschieben, so daß — prinzipiell — jede Oxydation durch H_2O_2 in wäßrigem System von H_2O_2-Katalyse (Sauerstoffentwicklung) begleitet wäre[6]. Darin läge meines Erachtens die Bedeutung der seinerzeitigen *Haber-Weiß*schen Arbeit, falls diese den genannten Erweis erbracht hätte. Ich zeigte in I, was merkwürdigerweise bisher entgangen war, daß dies *nicht* der Fall ist, vielmehr für den Bestand einer derartigen, an sich natürlich möglichen „Zwischenkatalyse" — wie man sie nennen könnte — zur Zeit keinerlei Anzeichen vorliegt[7].

Was nun die in neuester Zeit erschienenen Mitteilungen über den hier behandelten Gegenstand betrifft, so hält *J. Weiß* (und Mitarbeiter), ohne sich irgendwie mit meinem Entgegenhalt auseinanderzusetzen und ohne zureichende Kritik an dem der Erfahrung widersprechenden und daher von mir abgelehnten (α), (β)-Mechanismus fest, wenn auch mehrfach in abgeänderter Gruppierung der diesem Mechanismus zugrunde gelegten Reaktionslinien, trägt also zu dem vorliegenden Problem nichts bei.

Barb, Baxendale, George und *Hargrave* hingegen finden gleich mir[1] und aus wesentlich gleichen Gründen, daß die *Weiß*sche Formulierung — sei es in ihrer ursprünglichen, sei es in ihrer modifizierten Gestalt — unzutreffend und mit der Erfahrung „incompatible" ist, „because the mechanism proposed by *Weiß* retains reactions which are necessary to explain the ferrous ion reaction and which cannot be ignored in the ferric ion reaction". Der in seinen Komponenten substratunabhängige Katalysemechanismus (α), (β) wird verlassen und die Sauerstoffentwicklung in Übereinstimmung mit mir[1] ausschließlich der Reaktion

$$HO_2 + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2 \qquad (4)^8$$

zugeschrieben, der zweiten Stufe der Bruttoreduktion von Ferri- zu Ferrosalz durch H_2O_2.

So befriedigend im Sinne der obigen Überlegung diese nun auch von anderer Seite erfolgte Abkehr vom *Weiß*schen Mechanismus auf den

[6] Man erkennt leicht, daß die Geschwindigkeit einer derartigen Katalyse ein Maß für die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionslinien (b) wäre, da bei verschiedenen R's, aber bei jeweils gleichen Konzentrationen dieser R's und von H_2O_2 die Geschwindigkeiten der Sauerstoffentwicklung und der Oxydation $\left(\frac{\Delta(O_2)}{\Delta(R^+(R^{2+}))}\right)$ sich verkehrt wie diese Koeffizienten verhalten würden.

[7] Eine von mir inzwischen durchgeführte sorgfältige Durchsicht der Literatur in Hinblick auf Sauerstoffentwicklung bei Oxydationen durch H_2O_2 in wäßrigem System führte im Sinne obiger Ausführungen zu negativem Ergebnis.

[8] Ich wähle hier und im folgenden die Bezeichnungen der genannten Verfasser. (4) war von mir in der vorläufigen Mittlg. mit (4b), in der ausführlichen Publikation mit (2b) bezeichnet.

ersten Blick zu sein scheint, der erneuten Formulierung, wie sie von *Baxendale* und Mitarbeitern[2] für die katalytischen Vorgänge im H_2O_2-Eisensalz-System nunmehr gegeben wird, kann nicht zugestimmt werden. Aus der Reaktionenfolge (α), (β) wohl (β) eliminierend, aber (α) beibehaltend, sehen die Verfasser, gleich *Haber* und *Weiß*, im genannten System noch immer den Bestand einer Doppelkatalyse, einer Ferrokatalyse einerseits, einer Ferrikatalyse anderseits, und schreiben der ersteren das Reaktionsschema

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH, \qquad (0)^8$$

$$OH + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^-, \qquad (1)$$

$$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2, \qquad (2)\ [= (\alpha)]$$

$$HO_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^-, \qquad (3)$$

$$HO_2 + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2 \qquad (4)$$

zu[9], der letzteren die „initial reaction

$$Fe^{3+} + HO_2^- \rightarrow Fe^{2+} + HO_2 \qquad (i)$$

followed by reactions (0), (2), (3) and (4) in the ferrous ion scheme above". Dies aber ist thermodynamisch unmöglich[10], da im gleichen System Reaktionen nicht in entgegengesetzter Richtung laufen können, was der Fall wäre, wenn (i) und (3) gleichzeitig zu Recht beständen. Da nun (i) als praktisch gesichert gelten kann, ist (3) zu eliminieren, das heißt HO_2 kann in dem in Rede stehenden System nicht oxydierend (als Elektronakzeptor), sondern lediglich reduzierend, im Sinne von (4):

$$HO_2 \rightarrow H^+ + O_2 + e$$

wirken.

Da nun aber im Sinne meiner obigen Ausführungen prinzipiell jede Oxydation eines R durch H_2O_2 in wäßrigem System von (α) [= (2)] begleitet wäre, so läge im Ausmaß dieser Reaktionslinie in Kombination mit (a), der ersten Oxydationsstufe der H_2O_2—R-Reaktion, zunächst die Brutto-Radikal-Teilreaktion

$$2\,H_2O_2 + R \rightarrow R^+ + OH^- + H_2O + HO_2$$

vor; im Ausmaß der Reduktionsreaktion

$$HO_2 + R^+ \rightarrow R + H^+ + O_2$$

würde daher als Bruttoergebnis wieder Katalyse von H_2O_2 resultieren

[9] Es ist nicht recht zu ersehen, wie aus diesem Schema die Bruttoreaktionen zu formen sind, die zu „Ferroionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds" zu führen hätten.

[10] Ähnliches wäre betreffs des gleichzeitigen Bestandes der gegenläufigen Reaktionen (5) und (5′) zu sagen, den *J. Weiß* (Discussions, l. c., S. 213) fallweise als gegeben erachtet.

und müßten mithin auch im Falle des Bestandes bloß der Teillinie (α) [= (2)] der (α), (β)-Folge Oxydationen durch H_2O_2 im wäßrigen System — prinzipiell ganz allgemein — von (katalytischer) Sauerstoffentwicklung begleitet sein, eine Sachlage, die sich der Erfahrung kaum entzöge[11].

Ist nun solcherart aus dem ferrous ion scheme (0) bis (4) der genannten Verfasser[2] nicht nur (3), sondern offenbar auch (2) [= (λ)] zu eliminieren, so daß HO_2 allein der Reaktion (i) entstammt, so schrumpft ihr ferrous ion scheme im Verein mit (i) zu den vier Reaktionslinien (0), (1), (i) und (4) zusammen, die, zusammengefaßt, zu den beiden H_2O_2-Bruttoreaktionen der Oxydation $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ und der Reduktion $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, zu *einheitlicher* H_2O_2-Katalyse durch Eisensalze führen, wie ich diese in I ausführlich diskutiert und als *Ferro-Ferriionen-Katalyse* charakterisiert habe.

Dieser Schlußfolgerung scheinen vorerst die Versuche von *Baxendale* und Mitarbeitern[2] zu widersprechen. Mir aber will scheinen, daß das von den Verfassern gefundene Defizit an verbrauchtem Ferrosalz in schwach saurer gegenüber stärker saurer Lösung auch hier[1] wieder nicht auf katalytische Wirksamkeit der Ferroionen, sondern auf — die Ferro → Ferri-Oxydation begleitende — Ferri → Ferro-Reduktion zurückzuführen ist, ein Begleitvorgang, dem, wie aus I zu ersehen ist, Zusatz von Dipyridyl, wie ein solcher von den Verfassern vorgenommen wurde, auf dem Wege von Komplexbildung der Ferroionen, sowie auch Erhöhung der Ferriionenkonzentration Vorschub leistet, der anderseits hinwiederum, wie die Verfasser gefunden haben, durch Komplexbildung der Ferriionen herabgedrückt wird, den Bestand einer Ferroionkatalyse *vortäuschend*. Ob und in welcher Weise dem im gleichen Sinne wirkenden und entscheidenden Effekt geringfügiger Inhomogenitäten des Systems, insbesondere im Zuge des Reaktionsauslösevorganges, ausgewichen wurde, wird von den Verfassern nicht mitgeteilt.[12]

Zusammenfassung.

Die in meiner vorausgegangenen Arbeit[1] vertretene Anschauung des Bestandes einer einheitlichen Ferro-Ferriionenkatalyse in einem Wasserstoffsuperoxyd und Eisensalze enthaltenden System scheint auch im Hinblick auf inzwischen erschienene, einen anderen Standpunkt vertretende Mitteilungen keiner Modifikation zu bedürfen.

[11] S. Anm. 7.

[12] Betreffs des Einflusses von Cu^{2+}-Ionen, der an dieser Stelle nicht diskutiert sei, darf nicht übersehen werden, daß Cuprosalz durch Wasserstoffsuperoxyd außerordentlich schnell oxydiert wird; s. z. B. *E. Abel*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **122**, 639 (1913); *W. Reinders* und *S. I. Vles*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 249 (1925).

Die zweite Dissoziationskonstante von Schwefelwasserstoff.

(Kolorimetrische pH-Bestimmung im Bereich 10 bis 15.
IV. Mitteilung[1].)

Von

N. Konopik und **O. Leberl.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. Mai 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1949.)

Die genaue Kenntnis der beiden Dissoziationskonstanten von Schwefelwasserstoff ist vor allem für die analytische Chemie von größter Bedeutung; sie würde für jedes pH eine sichere Angabe des Konzentrationsverhältnisses $[H_2S]/[SH^-]$ bzw. $[SH^-]/[S^=]$ erlauben.

Um so auffallender ist es daher, daß insbesondere K^{II}, die Dissoziationskonstante der zweiten Stufe — mit der wir uns hier allein beschäftigen wollen —, bis in die neuere Zeit hinein keineswegs als exakt bestimmt gelten kann. Die Hauptursachen hierfür sind etwa folgende:

1. Die Undurchführbarkeit einer gewöhnlichen potentiometrischen Messung, zurückzuführen auf die vergiftende Wirkung der $S^=$-Ionen.

2. Die Erwartung sehr hoher Hydrolysengrade und damit hoher pH-Werte auf Grund des in die Literatur nahezu ausschließlich eingegangenen Wertes $K^{II} \sim 10^{-15}$. Offenbar deshalb sind auch sehr lange keine Messungen mit der Glaselektrode vorgenommen worden, deren Verwendbarkeit im stark alkalischen Gebiet durch geringe Beständigkeit und erhebliche Korrekturen beschränkt ist[2]. Auf die während der Ausführung dieser Arbeit uns zugänglich gewordenen Messungen von *Kubli* mit der Glaselektrode kommen wir später noch zurück.

Tabelle 1 gibt in chronologischer Reihenfolge alle von uns in der Literatur aufgefundenen K^{II}-Werte wieder. Eine Liste der bekannten

[1] III. Mitt., Mh. Chem. **80**, 655 (1949).

[2] *D. Hubbard* und *O. F. Rynders*, Glass Ind. **28**, 312 (1947); s. auch Chem. Zbl. **1948 I**, 1349.

K^I-Werte gibt *Kubli*, l. c.; sein K_0^I-Wert sei angeführt; er beträgt bei 20° C:

$$K_0^I = 8{,}73 \cdot 10^{-8}; \quad pK_0^I = 7{,}06.$$

Tabelle 1.

Autor	Temperatur °C	K^{II}	pK^{II}	Konz. mol/L	Methoden und Bemerkungen
1. *F. W. Küster* und *E. Heberlein*, Z. anorg. allg. Chem. **43**, 53 (1905)	25	$6 \cdot 10^{-14}$	13,22	0,05	Spaltung Diazetonalkohol; berechnet von *Jellinek*, l. c. 4b
2. *J. Knox*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **12**, 477 (1906); s. auch Trans. Faraday Soc. **4**, 29 (1908).	25	$1{,}2 \cdot 10^{-15}$	14,92	$> 0{,}1$	Löslichkeit HgS; Schätzung
3. Int. Crit. Tabl. VII, 347 (1930); *T. Breitner*, Dissertation, Budapest 1911	25	$2{,}6 \cdot 10^{-27}$	26,59	$< 0{,}08$	Pot. Messung mit Iridiumelektroden in K_2S-Lösungen
4a. *K. Jellinek* und *J. Czerwinski*, Z. physik. Chem. **102**, 438 (1922)	0	$2 \cdot 10^{-15}$	14,70	0,05	Gefrierp.-Leitf.-EMK-Messungen; klassisch ber.
4b. *K. Jellinek*, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. IV, S. 62f. (Stuttgart. 1933)	0	$3 \cdot 10^{-14}$	13,52	0,05	Meßwerte aus 4a neuberechnet
5. *J. A. Wasastjerna*, Soc. Sci. fenn., Comment. physico-math. **1**, 40 (1922/23)	0	$6 \cdot 10^{-17}$	16,22	0,42	Verseifung Äthylazetat mittels Leitfähigkeit
6. *Landolt-Börnstein*, Erg. IIIc, 2105 (Berlin, 1936); angeblich aus: *I. M. Kolthoff*, J. physik. Chem. **35**, 2715 (1931)	18	$1{,}1 \cdot 10^{-12}$	11,96	—	Herkunft unklar
7. *H. Kubli*, Helv. chim. Acta **29**, 1962 (1946).	20	$3{,}6 \cdot 10^{-13}$	12,44	0,05	Glaselektrode; pot. Titr.; Aktivitätskonstante

Bei diesen Angaben fällt die Mannigfaltigkeit der vorhandenen Zehnerpotenzen auf. Der größte Wert $K^{II} \sim 10^{-12}$, im *Landolt-Börnstein* als „bester" Wert angegeben und von *D'Ans-Lax* in das Taschenbuch für Physiker und Chemiker kritiklos übernommen, kann allerdings eliminiert werden. Aus der zugehörigen Originalliteratur kann man nämlich feststellen, daß K^{II} von *Kolthoff selbst niemals* bestimmt worden ist, sondern

daß dieser Autor mit dem Wert von *Knox* gerechnet hat. Offenbar liegt hier ein grober Druckfehler vor. Dasselbe gilt auch für eine Fußnote im *Landolt-Börnstein* (s. Tabelle 1/6), wonach — ohne jede nähere Angabe — $[H^+]\cdot[S^=]/[SH^-] = 1{,}2\cdot10^{-5}$ ist; es dürfte sich in Wirklichkeit um den Wert von *Knox* handeln (s. Tabelle 1/2). — Aber auch die Verschiedenheiten der anderen Werte können wenigstens zum Teil gedeutet werden. Wir besprechen sie in der Reihenfolge zunehmender Größe:

Der kleinste Wert ist einer in den I. C. T. zitierten Dissertation von *T. Breitner*, Budapest 1911, entnommen. Eine Diskussion dieses um rund 14 Zehnerpotenzen falschen Wertes erübrigt sich, da diese Konstante mit Hilfe von Iridiumelektroden in konz. K_2S-Lösungen potentiometrisch zu ermitteln versucht wurde [s. 1. S. 781].

Der mit großem Abstand nun folgende Wert stammt von *Wasastjerna* (1922/23), der die Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat in K_2S-Lösungen konduktometrisch verfolgte. Für die während der Messung auftretende Reaktionswärme wurden Korrekturen angebracht. Der Hydrolysengrad für eine 0,12 m K_2S-Lösung wurde bei Zimmertemp. bereits zu 98% gefunden; daher wurde zu größeren Konzentrationen — 0,42 m K_2S — übergegangen, dafür aber bei 0° C gemessen. Abgesehen von der unübersichtlichen Rechenweise des Autors, werden bei derart hohen Ionenkonzentrationen schon so große Korrekturen nötig, daß ein Rückschluß auf einen Grenzwert der Dissoziationskonstanten für verdünnte Lösungen äußerst fraglich erscheint.

Wie bereits erwähnt, ist der Wert von *Knox* (1906) vielfach benützt worden. Aus dem Original geht aber klar hervor, daß dieser Zahlenwert nur auf einer *Schätzung* beruht. *Knox* benötigte zur Berechnung des Löslichkeitsproduktes L von HgS die Hydrolysenkonstante K_{Hy} von Na_2S. Der Wert von *Küster* $K_{Hy} = 0{,}405$ ergab schlechte Übereinstimmung der einzelnen Werte von L. Durch Ausprobieren fand *Knox*, daß er mit dem Wert K_{Hy} · 10 die relativ beste Konstanz von L erhielt. Mit $K^{II} = K_w/K_{Hy}$ und $K_w^{25°} = 1{,}2\cdot10^{-14}$ errechnete er die zweite Stufe von H_2S zu $1{,}2\cdot10^{-15}$.

Jellinek und *Czerwinsky* haben 1922 in einer umfangreichen Arbeit auf Grund von Gefrierpunkts-, Leitfähigkeits- und EMK-Messungen die beiden Konstanten bei 0° exakt zu bestimmen versucht. Im Sinne der klassischen Dissoziationstheorie verwendeten sie jedoch bei der Berechnung von K^{II} klassisch ermittelte „Dissoziationskonstanten" für die starken Elektrolyte NaOH, Na_2S und andere, wodurch die Werte von K^{II} zu klein ausfallen mußten. — *Jellinek* stellte später 1933 in seinem Lehrbuch die klassischen Anschauungen der modernen Elektrolyttheorie klar gegenüber und berechnete auf Grund seiner alten Gefrierdaten K^{II} neu, allerdings ohne Aktivitätskorrektur. Dieser „neue"

Wert wurde in der Folgezeit unerklärlicherweise nirgends berücksichtigt, obwohl er bestimmt weniger fehlerhaft ist als die meisten anderen Werte.

Jellinek und *Czerwinsky* verwendeten auch die Hydrolysemessungen von *Küster* und *Heberlein* (1905), die die Spaltung von Diazetonalkohol in Gegenwart von Na_2S untersuchten, zu einer Berechnung von K^{II}, allerdings auch ohne Aktivitätskorrekturen.

Abgesehen davon, daß kein Autor eine Extrapolation von K^{II} auf die Ionenstärke Null versucht hat, wird verständlich geworden sein, daß gewisse Zweifel an *allen* Angaben gerechtfertigt erscheinen, zumal wenn man außerdem noch bedenkt, daß Alkalisulfide äußerst schwer rein herzustellen und rein zu erhalten sind[3].

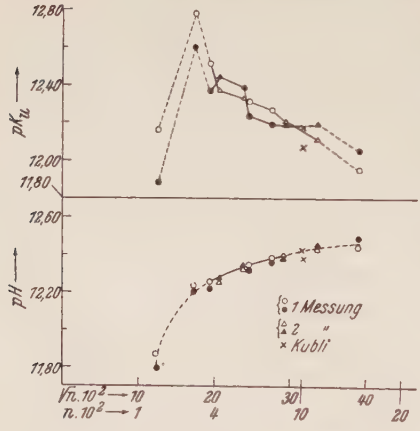


Abb. 1. Unten: pH-Werte in Lösungen von $Na_2S \cdot 9H_2O$ gegen $\sqrt{n} \cdot 10^2$. oben: pK_u-Werte gegen $\sqrt{n} \cdot 10^2$. ——— $n = 0{,}04 - 0{,}08$, — — — $n < 0{,}04$ bzw. $> 0{,}08$.

Im Besitze einer kolorimetrischen Methode, die eine rasche und sichere Bestimmung des pH in verschieden konzentrierten Na_2S-Lösungen erlaubte, schien es daher sehr wünschenswert, die zweite Dissoziationskonstante von H_2S zu überprüfen. Mit Hilfe unserer neuen Farbindikatoren mit guten Farbumschlägen für das stark alkalische Gebiet ($pH > 11$), die überdies gegen Na_2S-Lösungen resistent sind[4] und deren Halbwertstufen und Salzfehler bestimmt wurden[5], ist es möglich, in diesem pH-Bereich auf $\Delta pH \leq 0{,}05$ genau zu messen.

Die Darstellung und Behandlung der benötigten Na_2S-Lösungen erfolgte wie bereits angegeben[3]. Bezüglich Meßmethodik und Berechnungsweise der Dissoziationskonstanten sei auf Mitt. III verwiesen.

Ergebnisse.

Tabelle 2 enthält die mit zwei Indikatoren an verschieden konzentrierten Na_2S-Lösungen ermittelten pH-Werte; die Messungen mehrerer Ansätze zeigten gute Übereinstimmung. In der Mitte der Tabelle stehen die negativen Logarithmen pK_u^{II} der mit $K_w^{20°} = 0{,}681 \cdot 10^{-14}$

[3] *N. Konopik* und *G. Schütz*, Mh. Chem. **80**, 89 (1949).
[4] *N. Konopik* und *O. Leberl*, Mh. Chem. **79**, 586 (1948).
[5] *N. Konopik* und *O. Leberl*, Mh. Chem. **80**, 420 (1949).

berechneten unvollständigen Konstanten K_u^{II}. Trägt man pK_u^{II} gegen $\sqrt{n}$ (n = Normalität) auf (Abb. 1), so findet man auch hier den optimalen Konzentrationsbereich zwischen $n = 0{,}04$ bis $0{,}08$.

Tabelle 2.

mol/L	pH mit Indikator 245	567	pK_u^{II} 245	567	pK^{II} 245	567	Mittlerer Hydrolysengrad in Prozenten scheinb.	wirklich[6]
0,007574	11,87	11,79	12,16	11,88	—	—	61	—
0,01495	12,23	12,20	12,78	12,60	—	—	75	—
0,01869	12,25	12,21	12,51	12,36	12,81	12,61	62	75
0,02108	12,25	12,27	12,37	12,44	12,62	12,71	59	72
0,02810	12,32	12,34	12,33	12,39	12,56	12,63	52	65
0,03030	12,34	12,31	12,32	12,23	12,55	12,45	48	60
0,03737	12,38	12,35	12,27	12,18	12,48	12,40	42	54
0,04215	12,39	12,38	12,20	12,18	—	—	40	—
0,05620	12,43	12,46	12,11	12,19	—	—	34	—
0,07574	12,44	12,48	11,95	12,05	—	—	26	—

Um zu einer Aktivitätskonstante K_0^{II} zu gelangen, wurden die gemischten Konstanten K^{II} mit Aktivitätskoeffizienten von *Kielland*[7] berechnet (pK^{II}, Tabelle 2, rechts) und $pK^{II} + 3A\sqrt{\Gamma}$ gegen Γ nach *Debye-Hückel* aufgetragen (Abb. 2), wobei A die *Debye*-Konstante und Γ die Ionenstärke ist; für $\Gamma = 0$ ist dann $pK^{II} = pK_0^{II}$. In unserem Fall:

$$K_0^{II} = 7{,}9 \cdot 10^{-14}; \qquad pK_0^{II} = 13{,}1.$$

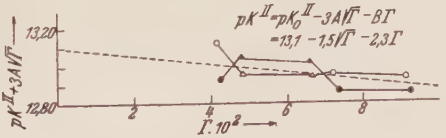


Abb. 2. Extrapolation auf pK_0^{II}: ($pK^{II} + 3A\sqrt{\Gamma}$)-Werte gegen $\Gamma \cdot 10^2$.

Da auf Grund der Literaturangaben am ehesten Dissoziationskonstanten um 10^{-15} zu erwarten waren, war das gefundene Ergebnis zunächst überraschend. In dieser Zeit wurde uns die Arbeit von *Kubli* bekannt, der mit Hilfe der Glaselektrode die Titration von Na_2S mit HCl verfolgte und auf diese Weise K_0^{II} (und K_0^{I}) von H_2S ermittelte. Diese Werte sollen Aktivitätskonstanten K_0 darstellen. Die Überein-

[6] Scheinbarer Hydrolysengrad: a_{OH^-}/m; wirklicher Hydrolysengrad: $[OH^-]/m$.

[7] *J. Kielland*, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1675 (1937).

stimmung mit unserem K_0^{II}-Wert — beide sind für 20° C berechnet — ist nicht gut, doch schien immerhin die Zehnerpotenz gesichert.

Wir haben nun aus *Kublis* experimentellen Angaben K_u^{II} [vgl. Mitt. III, Gl. (10)] berechnet und seine pH-Werte sowie die errechneten pK_u^{II}-Werte in Abb. 1 mit × eingetragen. Diese Werte fügen sich sehr gut in unsere ein und sind eine schöne Bestätigung für die Brauchbarkeit unserer Indikatoren, wie dafür, daß die bei der Glaselektrode in diesem pH-Bereich notwendigen großen Korrekturen genügend reproduzierbar sind. Damit war aber auch erwiesen, daß die Diskrepanz nur in der

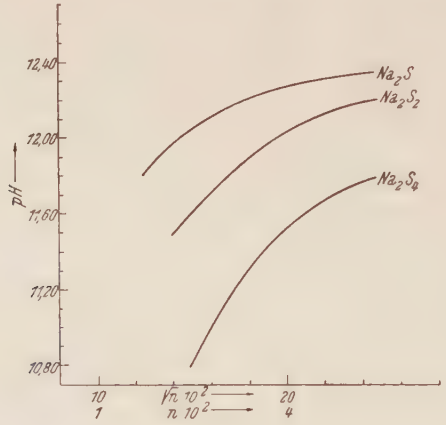


Abb. 3. pH-Werte von Lösungen, die Na_2S, Na_2S_2 und Na_2S_4 enthalten, gegen $\sqrt{n} \cdot 10^2$.

Berechnungsweise zu suchen ist. Wie früher[1] erörtert, ist es nicht zulässig, eine unvollständige Konstante zu berechnen und die sich dabei ergebenden Differenzen aus einer Aktivität und einer Konzentration noch mit einem Aktivitätskoeffizienten zu multiplizieren; außerdem liegen die Ionenstärken bei *Kubli* bereits etwas oberhalb der Grenze für die von *Kolland* angegebenen Aktivitätskoeffizienten.

Faßt man das Ergebnis dieses Abschnittes zusammen, so steht fest, daß die zweite Stufe von H_2S — bisher in der Regel mit 10^{-15} angenommen — in Wirklichkeit um rund *zwei Zehnerpotenzen stärker* ist. Auf Grund dieser Feststellung sind alle Löslichkeitsprodukte der Sulfide falsch und daher neu zu berechnen, worauf an anderer Stelle zurückgekommen werden soll.

Schließlich wurden noch einige pH-Messungen an *Polysulfidlösungen* ausgeführt, die zwar nur orientierenden Charakter tragen, aber doch erwähnenswert sind. Es sollte die Stärke der Polyschwefelwasserstoffe gegenüber H_2S abgeschätzt werden. Durch Eintragen der entsprechenden Menge Schwefel wurden Lösungen der Zusammensetzung Na_2S_2 und

Na_2S_4 hergestellt und ihr pH bei verschiedenen Konzentrationen ermittelt[8]. Dabei zeigte sich, daß Lösungen mit $m > 0{,}03$ äußerst rasch die Indikatoren ausbleichen; somit konnte das optimale Konzentrationsgebiet nicht ganz erfaßt werden. Aus der Lage der pH-Kurven (Abb. 3) ist aber zu entnehmen, daß die Polyschwefelwasserstoffe merklich *stärkere* Säuren sind als H_2S. Dies steht im Einklang mit der Feststellung von *Küster*, wonach der Hydrolysengrad von Polysulfiden kleiner ist als der von Monosulfiden.

Zusammenfassung.

pH-Werte verschieden konzentrierter Na_2S-Lösungen wurden kolorimetrisch ermittelt. Aus ihnen wurde durch Extrapolation auf $c \to 0$ die zweite Dissoziationskonstante (Aktivitätskonstante) von H_2S zu $7{,}9 \cdot 10^{-14}$ ($pK_0^{II} = 13{,}1$) gefunden.

[8] pH-Messungen an konzentrierten Polysulfidlösungen ($m = 0{,}4$ bis 0,8), ausgeführt mit der Glaselektrode: *D. Peschanski*, C. R. Acad. Sci. Paris **227**, 770 (1948).

Bemerkung zur zweiten Dissoziationskonstante des Wassers.

Von

L. Ebert, w. M. d. Österr. Akad. d. Wiss.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 17. Mai 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1949.)

Niels Bjerrum[1] hat als erster die Stärke der zweiten Dissoziationskonstante des Wassers zu $pK^{II} \sim 23{,}6$ abgeschätzt, gleichzeitig aber auch schon auf die Notwendigkeit eines — damals noch nicht möglichen — genaueren Vergleiches mit den pK-Werten von H_2S, H_2Se und H_2Te hingewiesen. pK^{II} von Wasser ist nicht nur theoretisch — unter anderem auch für die Berechnung des auf O^{2-}-Ionen bezogenen Normalpotentials des Sauerstoffs — von Interesse, sondern auch für die Diskussion von irreversiblen Elektrodenvorgängen bei der O_2-Elektrolyse usw.

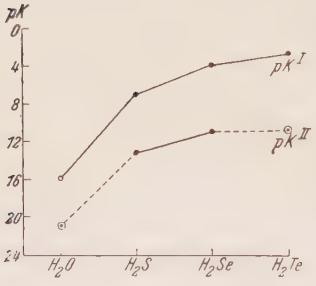


Abb. 1. Dissoziationszahlen der Chalkogenwasserstoffe.

Die Revision der Bestimmung[2] von pK^{II} von H_2S gibt Anlaß zu einer erneuten Diskussion. Trägt man die besten bekannten Werte der ersten und zweiten Dissoziationskonstanten[3] der Chalkogenwasserstoffe ausgedrückt als $pK = -\log K$, graphisch auf (Abb. 1), so erkennt man einen gesetzmäßigen, zuerst raschen, dann langsamen Anstieg der Säure

[1] Z. physik. Chem. **106**, 230ff. (1923).

[2] Vgl. die vorhergehende Arbeit von *N. Konopik* und *O. Leberl.*

[3] pK^{I}-Werte nach *Gmelin* (8. Aufl.), Syst.-Nr. 11, Tellur, S. 269 (Berlin 1940). — *H. Hagisawa*, Chem. Zbl. **1942 I**, 1350. — *H. Kubli*, Helv. chim. Acta **29**, 1962 (insbes. 1967ff.) (1946). — pK^{II}-Werte nach *H. Hagisawa* l. c. und *N. Konopik* und *O. Leberl*, vorstehende Arbeit.

stärke der ersten Stufe mit wachsender Ordnungszahl — daher auch mit wachsendem Atomradius — des Chalkogens, sowie einen ähnlichen, wenn auch schwächeren Anstieg der zweiten Stufe von S zu Se. Ordnet man alle Werte in ein Differenzschema (pK-Werte fett, erste Differenzen normal, zweite Differenzen kursiv):

	pK^{I}	ΔpK	pK^{II}
H_2Te	**2,6**	(8,2)	**(10,8)**
		↑	
ΔpK	1,3	< - (*1,1*) >	(0,2)
		↓	
H_2Se	**3,9**	7,1	**11,0**
		↑	
ΔpK	3,2	← *1,1* >	2,1
		↓	
H_2S	**7,1**	6,6	**13,1**
		↑	
ΔpK	8,8	< (*1,1*) >	(7,7)
		↓	
H_2O	**15,9**	(4,9)	**(20,8)**

so ergibt sich aus den empirischen Zahlen innerhalb des doppelt umrahmten Teiles eine einfache Beziehung: die *horizontale* Differenz von pK^{I} und pK^{II} des H_2Se beträgt 7,1, die analoge Differenz bei H_2S 6,0; sie ist also bei H_2Se um 1,1 größer. Dasselbe gilt aber auch für den Vergleich der *vertikalen* Differenz $\Delta pK = 3{,}2$ der beiden K^{I}-Werte von H_2Se und H_2S gegenüber der Differenz $\Delta pK = 2{,}1$ der beiden K^{II}-Werte. Macht man die naheliegende Annahme, daß die gleiche Differenzbeziehung auch für das Stoffpaar H_2S-H_2O gilt (rechter unterer Teil des Schemas!), so ergibt sich — entweder aus pK^{I} von H_2O oder aus pK^{II} von H_2S — als Wert für pK^{II} von Wasser die Zahl **20,8**. Diese Größe dürfte bis auf weiteres als angemessene Schätzung des wichtigen, aber experimentell noch unzugänglichen Wertes pK^{II} gelten können.

Die entsprechende Fortsetzung des Schemas rechts oben zum H_2Te wird sich mit bekannten Methoden experimentell prüfen lassen.

Die beiden extrapolierten Werte sind in Abb. 1 mit den experimentell bestimmten durch strichlierte Linien verbunden.

Zur Kenntnis des o-Oxyphenylacetylens.

Von

V. Prey und **G. Pieh.**

Aus dem Institut für organische Chemie und aus dem Institut für chemische Technologie organischer Stoffe der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 9. Juni 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1949.)

Die Untersuchungen über die Einwirkung von Pyridiniumverbindungen[1] auf Phenoläther wurden durch Spaltungsversuche an Heterocyclen mit inneren Sauerstoffbrücken, wie Furan, Cumaron und Diphenylenoxyd fortgesetzt. Von diesen Verbindungen ist das Verhalten des Cumarons, das durch sein Vorkommen im Steinkohlenteer[2], Braunkohlenteer[3] und Buchenholzteer[4] ein wichtiges Produkt der modernen chemischen Technik ist, besonders interessant.

Furan selbst und die meisten seiner Derivate und Homologen werden im sauren Medium ziemlich leicht gespalten[5], wobei verschiedene Abbauprodukte entstehen. Eine Erklärung für den Reaktionsverlauf der sauren Aufspaltung von Furanderivaten mit einer Doppelbindung in α-Stellung versuchte *A. B. Tschitschibabin*[6] unter Bezugnahme auf die Arbeiten von *W. Markwald*[5].

[1] *V. Prey*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 156 (1943).

[2] *G. Kraemer* und *A. Spilker*, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 78 (1890).

[3] *G. Kraemer* und *A. Spilker*, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 2257 (1900).

[4] *A. v. Wacek* und *E. Nittner*, Cellulosechemie **29**, 29 (1940).

[5] *F. Dietrich* und *D. Paal*, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 1086 (1877). — *C. Harries*, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 37 (1898). — *R. Pummerer* und *W. Gump*, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 999 (1923). — *W. Markwald*, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 2811 (1877); **21**, 1398 (1878). — *H. P. Tennissen*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 784 (1929). — *Sh. Fried* und *R. D. Kleene*, J. Amer. chem. Soc. **62**, 3258 (1940). — *R. Paul*, C. r. Acad. Sci. Paris **212**, 398 (1941). — *W. Borsche* und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 957 (1938).

[6] Chem. Zbl. **1932 I**, 3409; Chim. et Ind. (3) **27**, 563 (1932).

Auch durch Hydrierung mit katalytisch angeregtem Wasserstoff kann die Sauerstoffbrücke des Furankerns gesprengt werden, wie bei Furfurol[7] und Furfurylamin[8] gezeigt wurde.

Eigene Versuche, den Furanring mit Pyridiniumverbindungen aufzuspalten, blieben erfolglos.

Wie beim Furan, führt auch beim Cumaron und Diphenylenoxyd die Hydrierung zur Sprengung der Sauerstoffbrücke. Aus Cumaron und seinen Isomeren entstehen dabei o-Äthylphenol[9], o-Äthylcyclohexanol[10] sowie Thymol oder Menthol[11]. Als Abbauprodukte des Diphenylenoxyds konnten Benzol, Phenol[12, 13], Oxybiphenyl und Biphenol nachgewiesen werden[13]. Bei Verwendung von Molybdän-Hydrierungskatalysatoren wurde o-Cyclohexylphenol und 2-Phenylcyclohexanol gewonnen[14].

Während sich also bei der Hydrierung Furan, Cumaron und Diphenylenoxyd ganz analog verhalten, werden im Gegensatz zum Furan das Cumaron und Diphenylenoxyd nur durch alkalische Agenzien gespalten. Diphenylenoxyd gibt im Autoklaven unter Einwirkung von Ätzkali bei Temperaturen über 250° o,o'-Dioxydiphenyl[15] und mit metallischem Natrium bei 200° o-Oxydiphenyl[16] in einer Ausbeute von 8%.

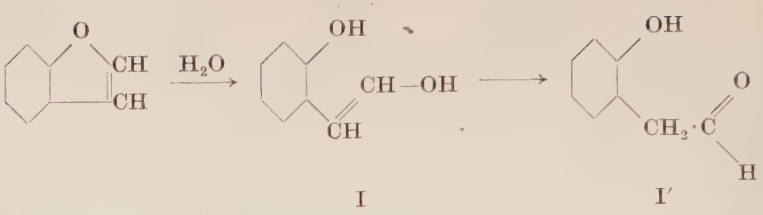
Bei den eigenen Spaltungsversuchen am Diphenyl mit Pyridinnatrium wurde o-Oxydiphenyl in 15%iger Ausbeute erhalten, und zwar ohne Verwendung eines Autoklaven.

Wie Diphenylenoxyd, wird auch Cumaron von Ätzkali bei 300 bis 320° mit 78%iger Ausbeute zu o-Kresol abgebaut[17].

Einwirkung von alkohol. Lauge[18] bei 200° führt nach 24stündigem Erhitzen im Autoklaven zu o-Oxyphenyl-essigsäure (II) und o-Oxyphenyl-äthylalkohol (III). Daneben wurde noch eine niedrigsiedende phenolische Fraktion gefunden, in der die Forscher o-Oxystyrol (IV) und o-Oxyphenylacetylen (V) vermuteten, die sie aber weder isolieren noch identifizieren konnten. Sie nahmen für ihre Spaltungsversuche nachstehende Reaktionsfolge an:

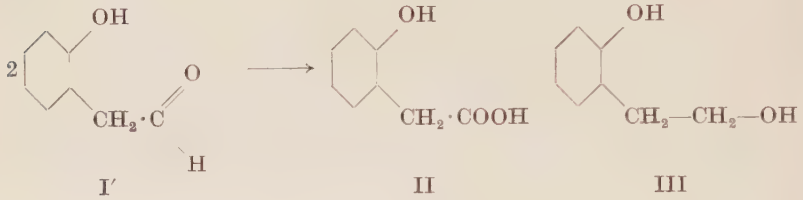
---

[7] *I. Koimatsu* und *R. Takomoto*, Chem. Zbl. **1927 II**, 2545.
[8] *W. H. Kaufmann* und *R. Adams*, J. Amer. chem. Soc. **45**, 3029 (1923).
[9] *H. Alexander*, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 2409 (1892).
[10] *H. J. Schuikim* und Mitarbeiter, Chem. Zbl. **1941 I**, 891.
[11] *Schering-Kahlbaum*, Chem. Zbl. **1930 I**, 2011; E. P. 295001.
[12] *T. Ogawa*, Chem. Zbl. **1931 II**, 2009.
[13] *O. Kruber*, D. R. P. 513027, D. R. P. 545583.
[14] *C. C. Hall* und *C. M. Cawley*, Chem. Zbl. **1939 II**, 633.
[15] *O. Kruber*, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1878 (1939).
[16] *R. Weißgerber*, Chem. Zbl. **1930 I**, 3357; D. R. P. 492064.
[17] *R. Weißgerber* und *Ch. Seidler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 2088 (1927).
[18] *R. Stoermer* und *B. Kahlert*, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 1807 (1901); **35**, 1630 (1902); Liebigs Ann. Chem. **313**, 79 (1900).



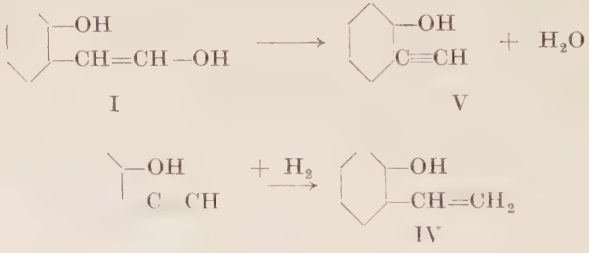
I I′

I′ soll durch die alkohol. KOH Disproportionierung in II und III erleiden.



I′ II III

Auch die Bildung von IV und V kann bei Annahme des Zwischenproduktes I erklärt werden.



I V

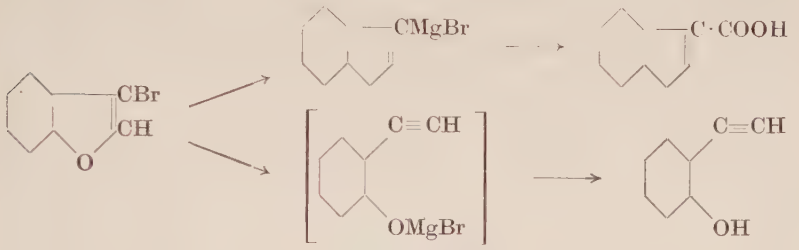
Weder das Zwischenprodukt I noch I′ konnten isoliert werden.

In Fortsetzung dieser Arbeiten wurde später noch o-Äthylphenol und Hydrocumaron unter den Spaltungsprodukten identifiziert. Auch bei der Einwirkung von alkohol. KOH auf Monochlorcumaron wurde neben anderen Spaltprodukten eine Substanz erhalten, in der *Stoermer* ein Phenol vermutete (violette Eisenchloridreaktion), von der er schreibt, es liege vielleicht die Verbindung o-Oxyphenylacetylen vor. Schließlich erhielt er bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Chlorcumaron bei möglichst niederer Temperatur eine stark riechende, leicht flüchtige Substanz, der er eine ringförmige Struktur mit Acetylenbindung zuschrieb. Läßt man alkohol. KOH mit 2-Bromcumaron reagieren, so findet man unter den Reaktionsprodukten auch 2-Äthoxycumaron, dessen Bildung durch das intermediäre Auftreten eines Heterocyclus mit Acetylen-

[19] *J. V. Nef*, Liebigs Ann. Chem. **308**, 268 (1899).

bindung erklärt wird, an den dann analog den Ergebnissen von *Nef*[19] Alkohol unter Bildung von 2-Äthoxycumaron angelagert wird. *Nef* stellte aus Phenylacetylen durch Anlagerung von Alkohol den Phenylvinyläther dar.

Auch bei dem Versuch, aus 3-Bromcumaron und Mg-Cu-Legierung *Grignard*sche Verbindungen zu bilden, wurde beim Einleiten von CO_2 an Stelle der erwarteten Cumaron-3-carbonsäure ein Produkt erhalten, in welchem o-Oxyphenylacetylen vermutet wurde[20].



Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß o-Oxyphenylacetylen bei der Cumaronspaltung unter den Reaktionsprodukten stets vermutet, aber nie eindeutig gefunden und identifiziert wurde.

Bei unseren eigenen Versuchen wurde Cumaron mit Pyridin und Natrium 4 Stunden am Rückflußkühler auf 180 bis 190° im Ölbad erhitzt und dann in bekannter Weise[1] aufgearbeitet.

Dabei wurde ein Öl mit kreosotähnlichem Geruch, das eine intensive violette Eisenchloridreaktion zeigte, erhalten und das nach mehrmaliger Destillation bei 15 Torr einen Kochpunkt von 74,5° hatte; die Ausbeute war 84% vom Cumaron. Durch Abkühlen in einer Kältemischung erstarrte das Öl zu weißen Kristallen; Analyse und Eigenschaften der Verbindung ergaben einwandfrei das Vorliegen von o-Oxyphenylacetylen.

Die Gegenwart einer freien phenolischen OH-Gruppe ist durch die Eisenchloridreaktion, Löslichkeit in Laugen, Methylierbarkeit und Methoxylzahl und durch verschiedene Derivate, wie das Nitrobenzoat, Dinitrobenzoat, Phenylurethan und Diphenylurethan gesichert.

Das Vorhandensein der Acetylengruppe wurde einerseits durch die Aufnahme von 2 Molen Wasserstoff pro 1 Mol o-Oxyphenylacetylen bei der Hydrierung (Pd-Katalysator) und Identifizierung des Hydrierungsproduktes als o-Äthylphenol, anderseits durch die Herstellung des Silberacetylids und Silberbestimmung erwiesen.

Die Bildung von o-Äthylphenol bei der Hydrierung beweist auch gleichzeitig die Orthostellung der Hydroxyl- zur Acetylengruppe.

o-Oxyphenylacetylen wurde damit erstmalig einwandfrei dargestellt,

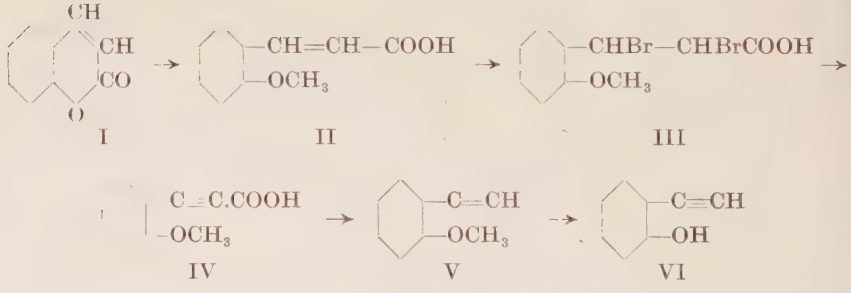
[20] *T. Reichstein* und *I. Baund*, Helv. chim. Acta **20**, 892 (1937).

identifiziert und physikalische Kennzahlen sowie Derivate davon beschrieben.

Vergleicht man den Siedepunkt des o-Oxyphenylacetylens $Sdp._{15}$ = = 74,5° mit dem des o-Methoxyphenylacetylens $Sdp._{15} = 99°$, so kann man feststellen, daß das freie Phenol entgegen der allgemeinen Regel beträchtlich niederer siedet als sein Methyläther. Solche Siedepunktanomalien zeigen o-substituierte Phenole, soweit die Möglichkeit einer Chelatbindung besteht[21].

In Anbetracht der festgestellten Siedepunktsanomalie wurde versucht, das Oxyphenylacetylen durch eine in allen Zwischenstufen einwandfrei gesicherte Synthese herzustellen und so die durch Analyse gefundene Konstitutionsformel zu erhärten.

Ausgangsprodukt bei dem ersten Syntheseversuch war Cumarin (I), welches in die Methylcumarinsäure[22] (II) übergeführt wurde. Durch Bromieren wurde daraus die o-Methoxy-α,β-dibrompropionsäure (III) und aus dieser durch Abspaltung von Bromwasserstoff die o-Methoxyphenylpropiolsäure (IV) gewonnen. Bis zu dieser Stufe verliefen die einzelnen Reaktionen glatt und mit guter Ausbeute. Die nun notwendige Decarboxylierung, die nach vielen bekannten Methoden versucht wurde, mißlang oder führte in diesem Falle zu unerwünschten Nebenprodukten.



Während die Phenylpropiolsäure[23] und auch die p-Methoxyphenylpropiolsäure[24] bei der Einwirkung von Anilin glatt dekarboxyliert werden, gelingt dies bei der o-Methoxyverbindung nicht. Auch die Destillation der Ca- oder Ba-Salze der o-Methoxyphenylpropiolsäure gibt nur Spuren der Acetylenverbindung im Gegensatz zur Phenylpropiolsäure[25], die in guter Ausbeute Phenylacetylen gibt.

[21] *B. Eistert*, Tautomerie und Mesomerie, S. 169. 1938. — *K. Kunz*, Angew. Chem. **52**, 436 (1939). — *H. Hoger*, Z. Elektrochem. **49**, 97 (1943). — *B. C. Curran*, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1835 (1945).

[22] *R. Stoermer* und *C. Friemel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1843 (1911).

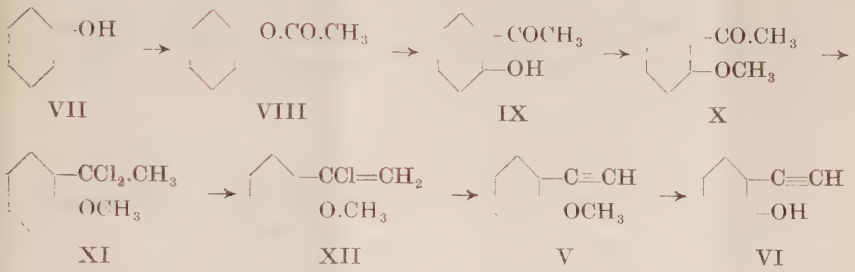
[23] *A. F. Hollemann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **15**, 157 (1896).

[24] *N. Reychler*, Bull. Soc. chim. France (3) **17**, 513 (1897).

[25] *C. Glaser*, Liebigs Ann. Chem. **154**, 151 (1870).

Beim Erhitzen der o-Methoxyphenylpropiolsäure mit Wasser im Rohr auf 140°, sowie bei der Wasserdampfdestillation des Kupfersalzes bildet sich vorwiegend o-Methoxyacetophenon, während aus der Phenylpropiolsäure[25] bzw. deren Kupfersalz[26] in guter Ausbeute Phenylacetylen entsteht.

Phenol (VII) war das Ausgangsprodukt zu einem weiteren Syntheseversuch.



Zuerst wurde Phenylacetat (VIII) hergestellt und dieses durch *Fries*sche Verschiebung und Methylierung in das o-Methoxyacetophenon übergeführt (X). Durch Behandlung des letzteren mit Phosphorpentachlorid wurde das o-Methoxy-α,α-dichloräthylbenzol (XI) sowie das o-Methoxy-α-chlorstyrol (XII) hergestellt. Die Abspaltung von Chlorwasserstoff führte dann zum o-Methoxyphenylacetylen (V) und nach der Ätherspaltung schließlich zum o-Oxyphenylacetylen (VI).

Die Halogenwasserstoffabspaltung wurde in zwei Stufen über das o-Methoxy-α-chlorstyrol durchgeführt, da bei der Einwirkung von Natriumamid auf α,α-Dichloralkylbenzole nicht nur Acetylen, sondern auch Äthylenverbindungen entstehen können[27].

Auch hier verliefen alle Reaktionen mit Literaturausbeuten und darüber, nur die Abspaltung des Chlorwasserstoffs mit Natriumamid[27] ergab eine sehr mäßige Ausbeute an o-Methoxyphenylacetylen.

Durch Spaltung mit Pyridin und Natrium wurde, ebenfalls mit ziemlich schlechter Ausbeute, das freie Phenol erhalten. Beide Acetylenverbindungen konnten durch Analyse und Derivate einwandfrei identifiziert werden. Die physikalischen Konstanten sowie das chemische Verhalten waren in allen Fällen vollkommen identisch mit denen des aus Cumaron durch Ätherspaltung gewonnenen o-Oxyphenylacetylens bzw. dem daraus durch Methylierung erhaltenen o-Methoxyphenylacetylen. Es erscheint also die Konstitutionsformel vollkommen gesichert, wenn sie auch nicht alle Feinheiten der Molekülstruktur ausdrückt.

Eine weitere Eigentümlichkeit zeigt das Silbersalz des o-Oxyphenyl-

[26] *F. Straus*, Liebigs Ann. Chem. **342**, 221 (1905).
[27] *M. Bourguel*, Ann. Chimie (X) **3**, 228 (1924).

acetylens $C_6H_5(OH) \cdot C \equiv C \cdot Ag \cdot AgNO_3$ (gefällt aus alkohol. Lösung mit alkohol. Silbernitratlösung). Läßt man dieses unverschlossen am Licht stehen, so verfärbt es sich alsbald über Gelb, Braun nach Schwarz und es tritt deutlich ein aromatischer Geruch auf.

Diese Erscheinung wurde quantitativ untersucht durch Aufschlämmen des Silbersalzes in Wasser unter Rühren und Bestrahlung mit UV-Licht. Es trat sofort Verfärbung ein und nach 4 Stunden war das Silbersalz einheitlich schwarz geworden. Bei der Bromierung der entstandenen Verbindung wurden weiße Kristalle erhalten, die einen Schmp. von 88° zeigten (Cumarondibromid F = 88° C). Auch ein Mischschmp. mit Cumarondibromid ergab keine Depression. Es war also aus dem Silbersalz des o-Oxyphenylacetylens in 50% Ausbeute Cumaron entstanden.

Der Versuch wurde sowohl mit synthetischem als auch mit dem durch Spaltung aus Cumaron entstandenen o-Oxyphenylacetylen durchgeführt und in beiden Fällen war das Ergebnis das gleiche.

Zusammenfassend kann man sagen, daß bei der Spaltung von Cumaron mit Natrium und Pyridin eine Substanz gewonnen wurde, der unter Zugrundelegung der Analysenergebnisse und der durchgeführten Synthesen die Formel eines o-Oxyphenylacetylens zugeschrieben werden muß.

Der anomale Siedepunkt des o-Oxyphenylacetylens sowie der Ringschluß des Silbersalzes im Licht machen es wahrscheinlich, daß auch beim o-Oxyphenylacetylen die Möglichkeit zur Ausbildung einer cyclischen Wasserstoffbrücke (Chelat)[21] besteht. Es sind derzeit Untersuchungen im Gange, um durch entsprechende Messungen festzustellen, ob ein solcher Zustand tatsächlich vorliegt.

Experimenteller Teil.

Die Versuchsanordnung zur Spaltung des Cumarons mit Pyridin und Na ist dieselbe, die schon bei der Spaltung von Diarylätherm[1] beschrieben wurde. Die Versuchsbedingungen wurden so verändert, daß eine möglichst große Ausbeute erzielt wurde.

G.-Mol Cumaron	G.-Mol Na	G.-Mol Pyridin	Dauer in Stunden	Temperatur °C	Ausbeute in Prozenten von Cumaron
$^1/_{10}$	$^3/_{10}$	$^6/_{10}$	4	190	20,0
$^1/_{10}$	$^3/_{10}$	$^8/_{10}$	4	190	70,0
$^1/_{10}$	$^3/_{10}$	$^{12}/_{10}$	4	190	84,0
$^1/_{10}$	$^3/_{10}$	$^{15}/_{10}$	4	190	75,0

Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse geschah wieder in üblicher Weise durch Verdünnen mit Pyridin, Pyridin-Wasser und Wasser. Das nicht umgesetzte Cumaron wurde mit Äther ausgeschüttelt. Die wäßr. alkal. Flüssigkeit wird mit verd. HCl bis zur kongosauren Reaktion versetzt und

das freie Phenol mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mehrmals mit verd. HCl geschüttelt, mit Wasser säurefrei gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde bei 15 Torr destilliert und ging innerhalb eines Grades bei 73 bis 74° über. Es wurde noch zweimal destilliert, worauf das erhaltene Öl einheitlich bei 74,5° C überging. Das vollkommen farblose Destillat wurde in einer Eis-Kochsalzmischung abgekühlt und erstarrte strahlenförmig. Die Kristalle sind im Kühlschrank gut haltbar und schmelzen bei + 19°. In geschmolzenem Zustande tritt selbst unter Stickstoffatmosphäre schon nach einigen Stunden Verfärbung ein und nach einigen Tagen vollständige Verharzung. Die Verbindung ist löslich in Äther, Alkohol, Azeton, Chloroform, Petroläther, Essigester, Schwefelkohlenstoff und Eisessig.

o-Oxyphenylacetylen. Schmp. + 19° C; Dichte + 20°: 1,0739; n_D^{20}: 1,5822.

C_8H_6O. Ber. C 81,33, H 5,12. Gef. C 81,2, H 5,25.

Molgew. (kryoskop. in Benzol) ber. 118,13, gef. 118,42.

Hydrierung mit Pd auf Bariumsulfat in Eisessig[28]. 1,0607 g Sbst. verbrauchten 397 ccm H_2 (ber. 402,1 ccm H_2 entsprechend 2 Mole H_2 auf 1 Mol Acetylenbindung u. norm. Bed.).

Das Hydrierungsprodukt wurde isoliert und destillierte bei 745 Torr und 194 bis 195°; davon wurde ein 3,5-Dinitrobenzoat hergestellt, das nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 107° schmolz. (o-Äthylphenol siedet bei 760 Torr zwischen 195 und 197°, sein 3,5-Dinitrobenzoat schmilzt bei 108°.)

Beim Versetzen einer alkohol. Lösung des o-Oxyphenylacetylens mit ammoniakal. Cuprosalz- bzw. alkohol. Silbernitratlösung entstehen voluminöse Niederschläge von Kupfer- bzw. Silberacetylid. Diese sind gegen Schlag unempfindlich, verpuffen aber in der Flamme ziemlich heftig.

o-Oxyphenylacetylensilber:

$C_8H_5OAg \cdot AgNO_3$. Ber. Ag 54,6. Gef. Ag 54,8.

Zur weiteren Charakterisierung wurden noch einige gut kristallisierende Derivate des o-Oxyphenylacetylens hergestellt und analysiert.

3,5-Dinitrobenzoat[29] aus Alkohol, Schmp. 169°.

$C_{15}H_8O_6N_2$. Ber. N 8,97. Gef. N 8,9.

p-Nitrobenzoat[30] aus 75%igem Alkohol, Schmp. 110,5°.

$C_{15}H_9O_4N$. Ber. C 67,42, H 3,4. Gef. C 67,35, H 3,54.

Diphenylurethan aus Ligroin, Schmp. 107,5°.

$C_{21}H_{15}O_2N$. Ber. C 80,50, H 4,82. Gef. C 80,45, H 4,84.

Phenylurethan aus Alkohol, Schmp. 103°.

Durch Methylieren des o-Oxyphenylacetylens mit Dimethylsulfat[31] in alkalischer Lösung wurde das o-Methoxyphenylacetylen hergestellt. $Sdp._{15}$ 97 bis 98°. Methoxylgehalt[32]: Ber. 23,4. Gef. CH_3O 23,3.

---

[28] *C. Kolber* und *A. Schwarz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1951 (1912).
[29] *M. Philips* und *G. Kremann*, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1924 (1928).
[30] *F. Reindl*, Liebigs Ann. Chem. **466**, 145 (1928).
[31] *L. Gattermann*, Die Praxis des organischen Chemikers, S. 243. — *N. Ullmann*, Liebigs Ann. Chem. **327**, 114 (1903); **340**, 208 (1905).
[32] *Kirpal* und *Bühn*, Mh. Chem. **36**, 853 (1915).

Mit alkohol. Silbernitratlösung entsteht o-Methoxyphenylacetylensilber.

$C_9H_7OAg \cdot AgNO_3$. Ber. Ag 52,66. Gef. Ag 52,45.

Methylcumarinsäure (II)[22]. 75 g Cumarin ergaben 78 g Methylcumarinsäure, das sind 86,6% d. Th. Schmp. 90° (Lit. 88 bis 89°).

o-Methoxyphenyl-α,β-dibrompropionsäure (III) nach einer Vorschrift zur Herstellung von Phenylpropiolsäure[33]. 78 g Methylcumarinsäure gaben 124 g o-Methoxyphenyldibrompropionsäure, das sind 85% d. Th. Schmp. 169° (Lit. 170°).

o-Methoxyphenylpropiolsäure (IV)[34]. 124 g o-Methoxyphenyl-α,β-dibrompropionsäure ergaben 51,2 g o-Methoxyphenylpropiolsäure, das sind 80,0% d. Th. Die Säure war im unreinen Zustand sehr unbeständig, konnte aber aus Cyclohexan oder aus Petroläther im reinsten Zustand erhalten werden. Schmp. 127° (Lit. 124 bis 126°).

Versuche zur Decarboxylierung der o-Methoxyphenylpropiolsäure (IV). 1. 10 g (IV) und 90 g Anilin wurden zirka 4 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt[24]. Das Reaktionsgemisch wurde in Äther aufgenommen und das Anilin mit verd. Säure ausgewaschen. Darnach wurde mit einer 10%igen Sodalösung die unveränderte Säure ausgezogen und der Äther nach Waschen und Trocknen abdestilliert. Es wurden nur Spuren eines Öles erhalten, das mit ammoniakal. Cuprosalzlösung keine Acetylenreaktion zeigte. Von einer weiteren Untersuchung wurde Abstand genommen.

2. 10 g (IV) und 50 g Wasser wurden im Rohr 4 Stdn. auf 140° erhitzt[25]. Das dabei erhaltene Öl 4,4 g (das sind 63,0% d. Th.) wurde abgetrennt und gab mit ammoniakal. Cuprosalzlösung Gelbfärbung. Beim Destillieren ging fast das ganze Öl, mit Ausnahme eines ganz geringen Vorlaufes, bei 245° (755 Torr) über (o-Methoxyacetophenon siedet bei 245°). Der Vorlauf, der nur 0,1 g betrug, gab mit Cuprosalzlösung einen gelben Niederschlag.

3. 4,0 g o-methoxyphenylpropiolsaures Calcium und 20 g Calciumhydroxyd wurden innig gemischt und trocken destilliert.

Fraktion	I 100 bis 180°	0,5 g
,,	II 180 bis 280°	1,2 g
,,	III 280 bis 400°	2,3 g

Mit ammoniakal. Cuprosalzlösung gab die erste und die zweite Fraktion eine Gelbfärbung, aber keinen Niederschlag, so daß nur Spuren der erwarteten Acetylenverbindung vorhanden sein konnten.

4. 8,8 g (IV) wurden mit 7,0 g Natriumbikarbonat in Wasser in Lösung gebracht und durch Zugabe von 8,8 g Kupferchlorid gefällt. Nun wurde in den entstandenen Brei von Kupferkarbonat und o-methoxyphenylpropiolsaurem Kupfer Dampf eingeblasen; es trat CO_2-Entwicklung ein und ein helles Öl wurde mit dem Wasserdampf übergetrieben. Während das Destillat zu Beginn eine deutliche Acetylenreaktion zeigte, war dies nach einiger Zeit nicht mehr der Fall. Das Öl wurde abgetrennt und destillierte bei 760 Torr bei 245° (Methoxyacetophenon siedet bei 245°).

Derselbe Versuch mit überhitztem Wasserdampf und unter Zugabe von Calciumchlorid zur Reaktionsflüssigkeit zwecks Siedepunktserhöhung auf 140° ergab ebenfalls nur Spuren der erwarteten Acetylenverbindung.

5. 30 g o-Methoxyphenyl-α,β-dibrompropionsäure wurden mit 200 ccm

[33] *M. Reimer*, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2510 (1942).

[34] *R. Fittig* und *R. Claus*, Liebigs Ann. Chem. **269**, 7 (1892).

Chinolin 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wurde Wasser zugegeben und das Chinolin mit verd. HCl gebunden. Es wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit verd. HCl, 10%iger Sodalösung behandelt und schließlich mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein dunkles Öl, das im Vak. von 15 Torr destilliert wurde.

Fraktion I bis 134 ..... 0,1 g
„ II 134 bis 135° ..... 2,7 g

Die Fraktion I gab eine violette Eisenchloridreaktion, aber keine Acetylenreaktion mit ammoniakal. Cuprosalzlösung. Fraktion II zeigte weder Acetylen- noch Eisenchloridreaktion. Eine *Beilstein*-Reaktion auf Halogen war positiv. Methoxylgehalt[35]: Gef. 13,75. Ber. 14,5. Methoxylgehalt und Sdp. würden auf die Verbindung o-Methoxy-β-bromstyrol hinweisen. o-Äthoxy-β-bromstyrol $Sdp._{15}$ 144 bis 147°. Eine nähere Identifizierung wurde nicht vorgenommen und die Versuche, da o-Oxyphenylacetylen nicht einmal in Spuren nachgewiesen werden konnte, nicht weiter verfolgt.

Phenylacetat (VIII)[36]. 200 g Phenol ergaben 280 g Phenylacetat, das sind 96,5% d. Th. $Sdp._{10}$ 79° (Lit. $Sdp._{15}$ 84 bis 85°).

o-Oxyacetophenon (IX)[37]. 280 g Phenylacetat gaben 117,8 g o-Oxyacetophenon, das sind 40,0% d. Th. $Sdp._{15}$ 99 bis 100° (Lit $Sdp._{15}$ 100°).

o-Methoxyacetophenon (X)[38]. Die Methylierung verlief nur mit zirka 66% Ausbeute, so daß dreimal nacheinander methyliert werden mußte, um vollständige Umsetzung zu erreichen. 117,8 g (IX) ergaben 122 g (X) roh, das sind 94% d. Th. Im Vak. von 11 Torr wurden bei 115 bis 117° 78 g (X) reinst erhalten, das sind 61% d. Th. (Lit. $Sdp._{13}$ 120 bis 121°).

o-Methoxyphenylacetylen (V). Zu 132 g Phosphorpentachlorid wurden 78 g o-Methoxyacetophenon bei 15° so zufließen gelassen, daß die Temp. innerhalb von 10 Min. auf 70° stieg; dann wurde noch 20 Min. auf 75° erhitzt, abgekühlt und auf Eis gegossen. Es wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und der Äther abdestilliert[39]. Es wurde ein Gemisch von o-Methoxy-α-chlorstyrol und o-Methoxy-α,α-dichloräthylbenzol erhalten, welches eine starke Reizwirkung auf die Schleimhäute (besonders der Augen) ausübt. Zur Überführung des Reaktionsgemisches in das Monochlorid wurde in 100 ccm Alkohol gelöst und unter Kühlung langsam eine Lösung von 60 g KOH in 600 ccm Alkohol zugesetzt[40]. Es wurde über Nacht stehen gelassen und am nächsten Tage der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen und ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers blieben 76 g o-Methoxy-α-chlorstyrol. Von einer weiteren Reinigung wurde abgesehen, da dabei große Verluste eintreten können[39].

Zur Herstellung des o-Methoxyphenylacetylens wurden 120 g Natriumamid in 200 ccm Petroleum (180 bis 220°) unter gutem Rühren im Ölbad auf 160° erhitzt und das Chlorid innerhalb 3 Stdn. zutropfen gelassen[41].

---

[35] *Kirpal* und *Bühn*, Mh. Chem. **36**, 853 (1915).
[36] *J. Meisenheimer* und *L. H. Chou*, Liebigs Ann. Chem. **539**, 83 (1939).
[37] *J. Meisenheimer* und *L. H. Chou*, Liebigs Ann. Chem. **539**, 84 (1939).
[38] *L. Gattermann*, Die Praxis des organischen Chemikers, S. 237.
[39] *W. Taylor*, J. chem. Soc. London **1937**, 307.
[40] *K. v. Auwers*, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 2800 (1912).
[41] *M. Bourguel*, Ann. Chimie (X) **3**, 228 (1924).

Nachdem die Ammoniakentwicklung ziemlich aufgehört hatte, wurde gekühlt und durch eine Nutsche unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert. Der Rückstand, der die Na-Verbindung des gebildeten Acetylenkörpers enthalten sollte, wurde mit Petroläther gewaschen, mit Eiswasser zersetzt und angesäuert. Durch Ausäthern des Reaktionsgemisches konnte die erwartete Acetylenverbindung nicht isoliert werden. Das Acetylen war wider Erwarten im Petroleum gelöst. Mit Hilfe einer alkohol. Silbernitratlösung wurde daraus das Acetylen als Silbersalz gefällt[42], abgenutscht und mit Petroläther gewaschen. Das Silbersalz wurde mit verd. Säure zersetzt und ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Öl, das im Vak. von 15 Torr bei 98 bis 99° destillierte. Ausbeute 10 g (das sind 16% d. Th.).

C_9H_8O. Ber. C 81,76, H 6,10. Gef. C 82,01, H 6,27.

Molgew. Ber. 132. Gef. 133.

$C_9H_7O \cdot Ag \cdot AgNO_3$. Ber. Ag 52,77. Gef. Ag 52,54.

o-Oxyphenylacetylen (VI). 6,6 g o-Methoxyphenylacetylen wurden mit 3,3 g Na und 40 g Pyridin 4 Stdn. im Ölbad auf 180° erhitzt und in üblicher Weise aufgearbeitet[1].

Es wurden 2,1 g (das sind 35% d. Th.) eines dunklen Öles erhalten, welches im Vak. von 15 Torr bei 74 bis 75° destillierte.

C_8H_6O. Ber. C 81,33, H 5,12. Gef. C 81,40, H 5,30.

$C_8H_5O \cdot Ag \cdot AgNO_3$. Ber. Ag 54,65. Gef. Ag 54,87.

3,5-Dinitrobenzoat aus Alkohol, Schmp. 169°.

$C_{15}H_8O_6N_2$. Ber. N 8,97. Gef. N 8,80.

0,8599 g o-Oxyphenylacetylensilber wurden in 50 ccm Wasser aufgeschlemmt und unter Rühren 4 Stdn. lang mit einer Quarzlampe bestrahlt. Die Suspension wurde nachher mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt und unter Eiskühlung die Schwefelkohlenstofflösung mit Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffes verblieben 0,3319 g einer weißen Kristallmasse, die nach Umkristallisieren aus Alkohol einen Schmp. von 88° zeigte (Cumarondibromid 88° C). Ausbeute 54% d. Th. Der Mischschmelzpunkt mit Cumarondibromid ergab keine Depression.

[42] *F. Kraft* und *L. Reuter*, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 247 (1892).

Über p-Oxyphenylcarbonylverbindungen.

I. Mitteilung: Reaktion mit Formaldehyd und Ammonchlorid.

Von

G. Zigeuner. Mikroelementaranalysen: **E. Wiesenberger.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 7. Juni 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1949.)

Im Laufe seiner Untersuchungen über das Verhalten von Carbonylverbindungen gegenüber Formaldehyd hat *Tollens* gemeinsam mit *C. van Marle*[1] zwei Kondensationsprodukte von Acetophenon mit Formaldehyd bei Anwesenheit von Ammonchlorid als Katalysator isoliert und dem höherschmelzenden (190°) die Konstitution eines Monomethylolacetophenons, dem tieferschmelzenden (156°) die eines Trimethylolbisacetophenons zugeschrieben. Erst später erkannte *Tollens*[2], daß es sich hier nicht um eine katalytische Wirkung des Ammonchlorids handelt, dieses vielmehr mit in Reaktion getreten war, und identifizierte das höherschmelzende Produkt als Tris-(phenacylomethyl)-aminchlorhydrat, welches aus drei Mol Acetophenon, drei Mol Formaldehyd und ein Mol Ammonchlorid unter Wasserabspaltung entstanden sein sollte. Die Konstitutionsaufklärung der tieferschmelzenden Verbindung gelang *Tollens* nicht.

C. Mannich[3–7] hat in einer Reihe von Arbeiten das Verhalten von Carbonylverbindungen gegenüber Formaldehyd und Ammoniumsalzen untersucht und festgestellt, daß hierbei allgemein aktivierte Methylenwasserstoffe durch den Methylenaminrest ersetzt werden.

Das Auftreten von Vinylketonen bei der Wasserdampfdestillation der Chlorhydrate einiger dieser Verbindungen, eine Beobachtung, die

---

[1] *C. M. van Marle* und *B. Tollens*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1351 (1903).
[2] *H. Schäfer* und *B. Tollens*, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 2181 (1906).
[3] *C. Mannich* und *G. Heilner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 356 (1922).
[4] *C. Mannich* und *R. Braun*, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1878 (1920).
[5] *C. Mannich, B. Lesser* und *F. Silten*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 378 (1932).
[6] *C. Mannich* und *H. Wieder*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 385 (1932).
[7] *C. Mannich, W. Koch* und *F. Borkovsky*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 355 (1937).

auf *Tollens*[1, 2] zurückgeht, hat zur Annahme geführt, daß die große Reaktionsfähigkeit der mit dem Namen „*Mannich*sche Basen" bezeichneten β-Ketobasen auf deren primären Zerfall in Vinylketon und primäres Amin zurückzuführen sei, welch ersteres dann die weiteren Umsetzungen eingehen sollte. Verschiedene Beobachtungen der vorliegenden Arbeit sprechen gegen diese Ansicht.

Bei Erhitzen von p-Oxyacetophenon mit wäßrigem Formaldehyd und Ammonchlorid tritt nach anfänglichem Lösen der Ausgangskörper nach ungefähr 30 Min. reichliche Kristallisation ein. Das aus 80%iger Essigsäure in derben Kristallen anfallende Produkt erwies sich als Tris-(4-oxyphenacylomethyl)-aminchlorhydrat (I). Aus der Mutterlauge schied sich auf Wasserzusatz ein öliges Produkt aus, das nach einigem Stehen kristallin erstarrte. Es erwies sich als β-Ketobase IX, die durch Reaktion von Methylaminchlorhydrat, Formaldehyd und p-Oxyacetophenon entstanden sein mußte. Zum Konstitutionsbeweis wurden Methylaminchlorhydrat, Formaldehyd und p-Oxyacetophenon zur Umsetzung gebracht. Das so synthetisierte Bis-(4-oxyphenacylomethyl)-methylaminchlorhydrat (IX) war mit der oben erhaltenen Verbindung identisch.

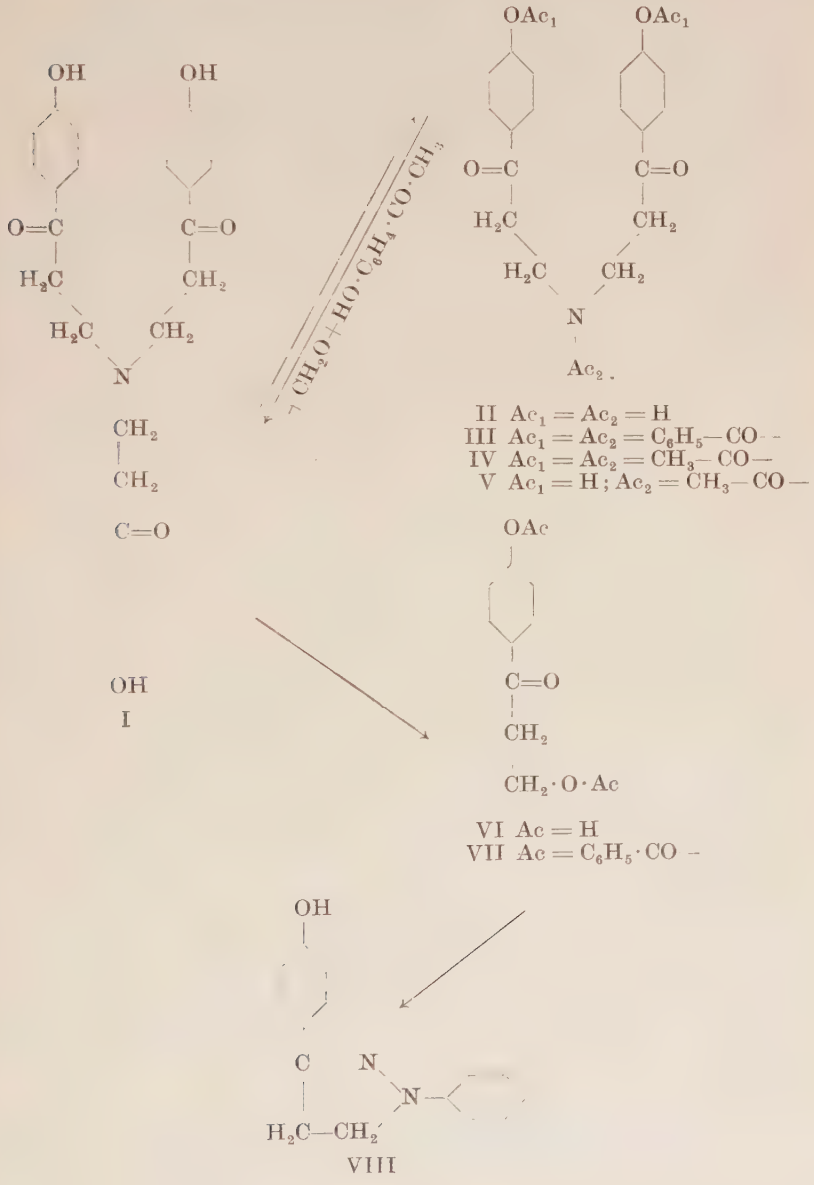
Wie eingangs erwähnt, bildet sich bei der *Tollens*schen Kondensation von Acetophenon, Formaldehyd und Ammonchlorid eine bei 156° schmelzende Verbindung, die jedoch von *Tollens* nicht erkannt worden war. Eigene Untersuchungen haben ergeben, daß es sich in diesem Falle um das später auch von *Mannich*[8] dargestellte Bis-(phenacylomethyl)-methylaminchlorhydrat handelt. Während jedoch bei Kondensation des p-Oxyacetophenons die Trisverbindung I in größerer Menge anfällt, bildet bei der *Tollens*schen Kondensation die Bis-phenacylomethylverbindung die Hauptmenge des Reaktionsproduktes.

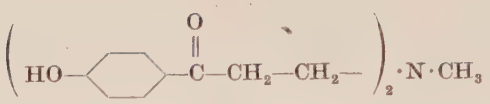
Die Bildung der erwähnten β-Ketobasen dürfte über instabile Anlagerungsverbindungen des Formaldehyds an das Ammonchlorid erfolgen bzw. an der Bildung von N-Methylolen vorbeigehen. Es wird nun von der Reaktionsfähigkeit des angewandten Ketons abhängen, ob primär Reaktion der Ammonchlorid-Formaldehyd-Anlagerungsverbindung mit der Carbonylverbindung oder Reduktion der ersteren zum Methylaminprodukt erfolgt. Hierdurch dürfte das unterschiedliche Verhalten der beiden Acetophenone begründet sein.

Die Kondensation von p-Oxyacetophenon mit Dimethylammonchlorid und Formaldehyd verläuft glatt. Das so erhaltene ω-Dimethylamino-4′-oxypropiophenon-chlorhydrat (X) war mit dem von *Mannich*[3] durch Verseifung des ω-Dimethylamino-4′-methoxypropiophenons erhaltenen 4-Oxyphenacylomethyl-dimethylamin-chlorhydrat (X) identisch.

[8] *C. Mannich* und *D. Lammering*, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3510 (1922).

Wäßriges Alkali zersetzt die Trisverbindung außerordentlich leicht. Schon beim Stehen der alkalischen Lösung trat deutliche Gelbfärbung auf; das Chlorhydrat I ließ sich durch Ansäuern nur mehr teilweise regenerieren. Um die Trisverbindung I quantitativ zu spalten, wurde 15 bis 30 Min. in wäßriger Natronlauge unter Zusatz von Alkohol gekocht





IX

und als Reaktionsprodukt das Bis-(4-oxyphenacylomethyl)-amin (II) in Form seines Chlorhydrats isoliert. Ob als zweites Spaltprodukt 4-Oxyphenylvinylketon oder 4′-Oxy-β-oxypropiophenon (VI) auftrat, ließ sich bei diesen Versuchen nicht entscheiden, da bei Aufarbeitung nach Abtrennung der Bisverbindung II nur verharzte Produkte erhalten wurden. Geeigneter erwies sich der Weg, die Reaktionsprodukte der Alkalispaltung durch Benzoylieren abzufangen.

Bei diesem Versuch ließen sich anfangs nur ölige Mischprodukte fassen. Erst durch fraktionierte Benzoylierung gelang die Isolierung zweier Benzoate, deren eines sich stickstofffrei erwies und nach den Ergebnissen der Elementaranalyse als Dibenzoat VII des 4-Oxyphenyl-β-oxyäthylketons (VI) aufzufassen ist. Auch die Benzoylierung der Verbindung X ergab dasselbe Produkt. Das stickstoffhaltige Reaktionsprodukt erwies sich als Tribenzoat III des Bis-(4-oxyphenacylomethyl)-amins (II). Die beiden Benzoate III und VII können nur durch primäre Verseifung der Trisverbindung I in die Bisverbindung II und das Carbinol VI und darauffolgende Benzoylierung derselben entstanden sein. Bei direktem Einwirken von Alkali tritt daher gleichfalls das Carbinol VI auf, welches jedoch unter Wasserabspaltung zum Vinylketon weiter reagieren dürfte. Die oben erwähnten harzartigen Produkte werden durch Polymerisation des letzteren entstanden sein.

Die Benzoylierung der durch Laugenspaltung erhaltenen Bisverbindung II ergab in guter Ausbeute das Tribenzoat III. Der Mischschmelzpunkt mit der durch direkte Benzoylierung der Substanz I erhaltenen Verbindung zeigte keine Depression.

Besonders leicht gelang die Darstellung der Verbindung II durch Kochen des Chlorhydrats der Verbindung I in Eisessig, wobei sich beim Erkalten das Chlorhydrat des Bisproduktes II ziemlich rein und in guter Ausbeute abschied.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf das Chlorhydrat I ergab das Triacetat IV. Dieses wurde auch durch Acetylierung der Verbindung II erhalten; Verseifung des Acetats mit alkohol. Lauge führte zur N-Acetylverbindung V, die ihrerseits durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid wieder in das Acetat IV überführbar war.

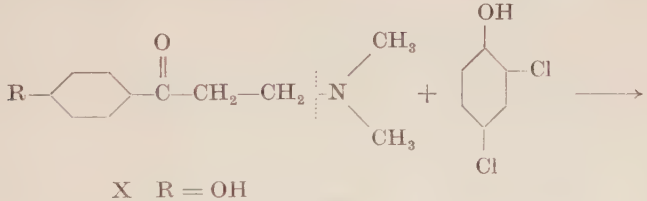
Glatt verlief die Spaltung der Basen I und IX durch Einwirkung von Phenylhydrazin in verd. Essigsäure bei Anwesenheit von Natriumacetat. Es konnten sowohl das Pyrazolinderivat VIII als auch im ersten

Fall das Chlorhydrat II in annähernd theoretischen Ausbeuten erhalten werden.

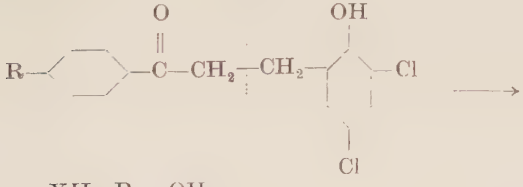
Die leichte Umsetzung der *Mannich*schen Basen mit Phenylhydrazin läßt diese als Ausgangssubstanzen zur Darstellung von Pyrazolinderivaten besonders geeignet erscheinen.

Durch Erwärmen eines Gemisches von p-Oxyacetophenon, Formaldehyd und Chlorhydrat II wurde das Chlorhydrat der Trisverbindung I wieder gewonnen.

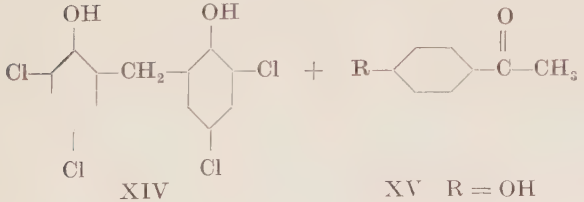
Bei Erhitzen der Chlorhydrate X und XI mit der 4fachen Menge 2,4-Dichlorphenol und der doppelt molaren Menge Natriumbikarbonat trat bei 130° starke Methylaminentwicklung auf. Aus den bei 150° erstarrenden Reaktionsgemischen konnte in guter Ausbeute das 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetrachlordiphenylmethan (XIV) isoliert werden. In den Rückständen des Diphenylmethans wurden die Acetophenone XV und XVI in Form ihrer 2,4-Dinitrophenylhydrazone in guter Ausbeute erhalten.



X R = OH
XI R = H



XII R = OH
XIII R = H



XIV

XV R = OH
XVI R = H

Als Primärvorgang dieser Reaktion ist die Krackung der C—N-Bindung, welche durch die Effekte des Carbonyls und des Stickstoffs

außerordentlich gelockert erscheint, anzunehmen. Diese Spaltung steht in Analogie zu der von *A. Zinke*[9] beobachteten Einwirkung von Phenolen auf Dioxydibenzylamine bzw. Trioxytribenzylamine. In beiden Fällen handelt es sich um eine anionoide Verdrängung des Stickstoffs durch die Phenolkomponente.

Die intermediär entstehenden Verbindungen XII und XIII werden infolge der parallel wirkenden lockernden Effekte des Carbonyls und des phenolischen Hydroxyls durch Einwirkung von 2,4-Dichlorphenol in die entsprechenden Acetophenone XV und XVI und das Diphenylmethan XIV gespalten.

Ein dem Primärvorgang analoges Krackschema dürfte der Oktalonsynthese von *Mannich*[7] aus 1-Dimethylaminocyclohexanon-(2) und Acetessigester zugrunde liegen. *Mannich* nimmt an, daß primär Zerfall der β-Ketobase in 1-Methylencyclohexanon-(2) stattfindet, an welches sich dann die Methylenkomponente anlagern sollte. Auch in diesem Falle wird es sich um eine, den oben angeführten Spaltungen analoge Krackung der C—N-Bindung durch die durch Natriumalkoholat besonders aktivierte Methylenkomponente handeln.

Wie *Tollens*[1, 2] zeigte, erleidet das Tris-(phenacylomethyl)-aminchlorhydrat bei Wasserdampfdestillation eine Spaltung in die Bis-phenacylomethylverbindung und das Phenylvinylketon. *Tollens* identifizierte das letztere durch Darstellung eines Phenylhydrazons und eines Dibromderivats. *Mannich* konnte einen analogen Zerfall des Bis-(phenacylomethyl)-methylaminchlorhydrats feststellen. Das von *Tollens* isolierte Vinylketonphenylhydrazon wurde von *Kohler*[10] als Pyrazolinderivat erkannt, welches durch Hydrazonbildung und Addition des Hydrazons an die besonders reaktionsfähige Doppelbindung des Vinylketons entstanden sein muß.

Tollens[1, 2] und *Mannich*[3] nehmen die Bildung des erwähnten Vinylketons durch direkte Spaltung des Tris-(phenacylomethyl)-amins bzw. Bis-(phenacylomethyl)-amins in Phenylvinylketon und Bis-(phenacylomethyl)-aminchlorhydrat bzw. ω-Methylaminoacetophenonchlorhydrat an. Die Beobachtung, daß bei Benzoylierung der Verbindungen I und II die Carbinolbenzoate III isolierbar sind, sprechen offensichtlich dafür, daß auch die Bildung des Phenylvinylketons über eine primäre Verseifung erfolgt; das intermediär entstehende Carbinol wird dann unter Wasserabspaltung in das Vinylketon übergehen. Dafür spricht meines Erachtens auch die Isolierung von Methylencyclohexanon[4] und dem Äther des Methylol-2-cyclohexanons bei Einwirkung von Methylaminchlorhydrat und Formaldehyd auf Cyclohexanon. Die beiden erwähnten Produkte

[9] *A. Zinke, G. Zigeuner* und *G. Weiß*, Mh. Chem. **80**, 160 (1949).
[10] *E. P. Kohler*, J. Amer. chem. Soc. **42**, 379 (1909).

können nur über primäre Verseifung der β-Ketobase und anschließende intra- bzw. intermolekulare Wasserabspaltung aus dem Methylolcyclohexanon entstanden sein.

Die Pyrazolinbildung bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Tris-(phenacylomethyl)-amin[2] bzw. die Verbindungen I und X wird über Verseifung der C—N-Bindungen und Weiterreagieren der Carbinole mit Phenylhydrazin erfolgen. Denkbar wäre jedoch auch eine direkte Spaltung der β-Ketobasen durch das letztere.

Experimenteller Teil.

1. Tris-(4-oxyphenacylomethyl)-aminchlorhydrat (I).

1 g p-Oxyacetophenon, 1,5 g 36%ige Formaldehydlösung und 0,15 g Ammonchlorid wurden am Wasserbad erhitzt. Nach 30 Min. trat weitgehende Kristallisation ein. Die glitzernden Würfel wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 0,7 g. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus 70%igem Alkohol bzw. 70%iger Essigsäure schmolz der Körper bei 150° u. Zers. Das Chlorhydrat I bildet sich in derselben Ausbeute bei Einwirkung von 0,8 g Ammonchlorid (10fach molarer Überschuß) auf 1 g p-Oxyacetophenon und 1,5 g 36%ige Formaldehydlösung. Die Substanz ist in Benzol, Trichloräthylen und Dioxan nicht, in Eisessig und Alkohol schwer löslich. Sie hält Kristallösungsmittel außerordentlich zäh fest; dieses konnte erst nach längerem Trocknen im Hochvakuum entfernt werden.

$C_{27}H_{28}O_6NCl$. Ber. C 65,14, H 5,67, N 2,81. Gef. C 65,48, H 5,68, N 2,87.

2. Sulfat des Tris-(4-oxyphenacylomethyl)-amins.

1 g Chlorhydrat I wurde in 50 ccm 70%igem Alkohol gelöst und mit der doppelt molaren Menge Natriumbikarbonat versetzt. Die freie Base schied sich in weißen Kristallen ab. Nach Zugabe von 10 ccm verd. Schwefelsäure wurde aufgekocht, wobei sich der kristalline Niederschlag löste, am Wasserbad eingeengt und abgekühlt. Die so erhaltenen Kristalle wurden mehrmals aus 80%iger Essigsäure umkristallisiert.

Würfel; Schmp. 172° u. Gelbfärbung und Zers.

$C_{54}H_{56}O_{16}N_2S$. Ber. C 63,52, H 5,53, N 2,74. Gef. C 63,71, H 5,61, N 2,54.

3. Bis-(4-oxyphenacylomethyl)-methylaminchlorhydrat (IX).

a) Das Filtrat der Verbindung I wurde mit Wasser versetzt, wobei eine ölige Abscheidung eintrat, die nach 12 Stdn. teilweise kristallin erstarrte. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen und der Bodenkörper mit wenig Alkohol angerieben. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser und wenige Tropfen konz. HCl wurden Lanzetten erhalten, die bei 191° u. Zers. schmolzen. Die Substanz ist in Benzol, Chlorbenzol, Essigester und Aceton unlöslich, in Alkohol und Eisessig ziemlich, in 70%igem Alkohol bzw. 70%iger Essigsäure leicht löslich.

$C_{19}H_{22}O_4NCl$. Ber. C 62,72, H 6,10, N 3,85. Gef. C 62,90, H 6,06, N 3,85.

b) Dieselbe Substanz wurde gleichfalls auf folgendem Weg erhalten: 1 g p-Oxyacetophenon, 1,5 g 36%ige Formaldehydlösung und 0,1 g Methylaminchlorhydrat wurden 1½ Stdn. am Wasserbad erhitzt und abgekühlt,

wobei der Reaktionsansatz kristallin erstarrte. Durch Umkristallisieren aus Wasser mit wenigen Tropfen HCl wurden Lanzetten erhalten, die bei 191° schmolzen. Mischschmp. mit der nach 3a erhaltenen Subst.: 191°.

4. Einwirkung von wäßr. Natronlauge auf das Chlorhydrat I.

2 g Chlorhydrat I wurden in 25 ccm 10%iger NaOH und 75 ccm Alkohol 30 Min. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde durch Einleiten von HCl neutralisiert, wobei sich eine gelbliche Fällung abschied. Durch Umkristallisieren aus Eisessig wurde der Körper feinkristallin und farblos erhalten. Schmp. 194°. Der Körper ist in Alkohol, Wasser, Chloroform und Trichloräthylen unlöslich, in Eisessig sehr schwer löslich. Er konnte durch Aufschlemmen in verd. Alkohol und Erhitzen unter Zugabe von wenig verd. HCl in das Chlorhydrat II überführt werden. Dieses kristallisierte aus Wasser bzw. Eisessig in feinen, verfilzten farblosen Nadeln, die bei 196° u. Zers. schmolzen.

$C_{18}H_{20}O_4NCl$. Ber. N 4,00. Gef. N 4,18.

Durch weiteres Einleiten von HCl-Gas in das Filtrat der Base II bis zur deutlich sauren Reaktion und Verdunsten des Alkohols wurde eine ölige, gelbliche Masse erhalten, aus der sich durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser unter Zugabe von Tierkohle bzw. Eisessig gleichfalls das Chlorhydrat II in feinen Nadeln isolieren ließ. Schmp. 196° u. Zers.

5. Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Trisverbindung I.

a) *Dibenzoat des 4-Oxy-β-oxypropiophenons.* 1 g Chlorhydrat I wurde in überschüss. NaOH gelöst und vorsichtig tropfenweise mit Benzoylchlorid versetzt und geschüttelt. Es schied sich ein kristalliner Niederschlag aus, der abgesaugt und mehrfach aus Aceton-Wasser umkristallisiert wurde. Farblose Nadeln, Schmp. 157°.

Das Produkt erwies sich als stickstofffrei.

$C_{23}H_{18}O_5$. Ber. C 73,74, H 4,85. Gef. C 73,40, H 5,14.

b) *Tribenzoat III.* Das alkalische Filtrat des Carbinolbenzoates VII wurde mit überschüss. Benzoylchlorid weiterbehandelt, wobei sich ein öliges Produkt abschied, das wiederholt mit Wasser gewaschen und mit Essigester angerieben wurde. Durch Umkristallisieren aus demselben Lösungsmittel konnten feine Nadeln erhalten werden, die bei 167 bis 168° schmolzen. Die Substanz war in Trichloräthylen und Benzol leicht löslich.

$C_{39}H_{31}O_7N$. Ber. C 74,86, H 4,99, N 2,25. Gef. C 74,67, H 5,15, N 2,34.

6. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Trisverbindung I.

0,5 g Chlorhydrat I wurden mit überschüss. Essigsäureanhydrid und wenig wasserfreiem Natriumacetat 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde in Wasser gegossen; nach 12stünd. Stehen schieden sich farblose Nadeln ab, die durch Umkristallisieren aus wenig Benzol gereinigt wurden. Schmp. 141°.

$C_{24}H_{25}O_7N$. Ber. C 65,60, H 5,73, N 3,20. Gef. C 65,90, H 5,82, N 3,32.

7. Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Trisverbindung I.

a) *Pyrazolinderivat VIII.* 2 g Chlorhydrat I, 1,8 g Phenylhydrazinchlorhydrat und 2 g Natriumacetat wurden in 20 ccm Eisessig und 40 ccm

Wasser $2^1/_2$ Stdn. am Wasserbad erhitzt. Die auftretende gelbliche Fällung wurde nach Erkalten abgesaugt und mehrmals aus Methylcyclohexan umkristallisiert. Gelbe Blättchen, Schmp. 156 bis 157°.

Die Lösung des Körpers in Methylcyclohexan zeigte eine stark blauviolette Fluoreszenz.

$C_{15}H_{14}ON_2$. Ber. C 75,60, H 5,92, N 11,76. Gef. C 75,34, H 5,77, N 11,96.

Der Körper ist in Alkohol und NaOH gut, in Benzol mäßig löslich.

b) *Chlorhydrat der Bisverbindung II.* In das Filtrat des Pyrazolinderivates VIII wurde HCl-Gas bis zur deutlich sauren Reaktion eingeleitet, mit demselben Volumen Wasser verdünnt und nach 12stünd. Stehen weiteres auskristallisiertes Pyrazolinderivat abgesaugt. Beim Neutralisieren mit 10%iger wäßr. NaOH schied sich ein gelblicher kristalliner Körper ab. Dieser wurde in verd. Alkohol aufgeschlemmt und das Gemisch nach Zugabe von wenigen Tropfen HCl erwärmt, wobei augenblickliche Lösung eintrat. Nach Abdunsten des Alkohols schieden sich farblose Nadeln ab, die durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zugabe von wenigen Tropfen konz. HCl weiter gereinigt wurden. Schmp. 196°, Mischschmp. mit dem nach 4 erhaltenen Chlorhydrat: 196°.

8. Einwirkung von Eisessig auf das Chlorhydrat I.

Bis-(4-oxyphenacylomethyl)-aminchlorhydrat (II). 3 g Chlorhydrat (I) wurden in 20 ccm Eisessig 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und abgekühlt. Das Chlorhydrat (II) schied sich in gelblichen, verfilzten Nadeln ab und wurde durch mehrmaliges Umkristallsieren aus Eisessig unter Zugabe von Tierkohle gereinigt. Schmp. 196°. Mischschmp. mit den nach 4 und 7b erhaltenen Verbindungen: 196°.

$C_{18}H_{20}O_4NCl$. Ber. N 4,00. Gef. N 4,18.

9. Triacetat der Base II.

0,5 g Chlorhydrat II wurden mit überschüss. Essigsäureanhydrid und wenig wasserfreiem Natriumacetat 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Verseifung des restlichen Essigsäureanhydrids schied sich das Triacetat IV in farblosen Nadeln ab, die durch weiteres Umkristallisieren aus Benzol gereinigt wurden. Schmp. 141°; Mischschmp. mit der nach 6 erhaltenen Sbst.: 141°.

10. Verseifung des Triacetats IV.

1 g des Acetats IV wurde mit 10 ccm 10%iger NaOH und 30 ccm Alkohol 15 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde neutralisiert und die ausgeschiedenen Nadeln mehrmals aus verd. Alkohol umkristallisiert. Schmp. 218 bis 219°. Das N-Acetylderivat V war in Benzol, Toluol, Chlorbenzol und Wasser unlöslich, in Alkohol sehr leicht löslich.

$C_{20}H_{21}O_5N$. Ber. C 67,60, H 5,95, N 3,95. Gef. C 67,81, H 5,91, N 3,87.

Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat konnte das N-Acetylderivat (V) wieder in das Triacetat (IV) übergeführt werden.

11. Tribenzoat III.

1 g Chlorhydrat II wurde in NaOH gelöst und mit Benzoylchlorid behandelt. Die ausgeschiedenen Kristalle zeigten nach mehrmaligem Um-

kristallisieren einen Schmp. von 167 bis 168°. Der Mischschmp. mit dem nach 5b erhaltenen Produkt zeigte keine Depression.

12. *Kondensation des Chlorhydrats II* mit *Formaldehyd und p-Oxyacetophenon.*

0,5 g Chlorhydrat II wurden mit der äquimolaren Menge p-Oxyacetophenon und 0,6 g 36%igem Formaldehyd am Wasserbad erhitzt. Nach 40 Min. schieden sich würfelförmige Kristalle ab, die durch Umkristallisieren aus 70%iger Essigsäure weiter gereinigt wurden. Schmp. 155 u. Zers.; Mischschmp. mit dem Chlorhydrat I: keine Depression.

13. ω-Dimethylamino-4'-oxypropiophenonhydrochlorid (X).

1 g p-Oxyacetophenon, 0,6 g Dimethylaminchlorhydrat und 0,6 g 36%ige Formaldehydlösung wurden am Wasserbad erhitzt. Nach 30 Min. erstarrte der Ansatz kristallin; die glänzenden Blätter wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 191°.

$C_{11}H_{16}O_2NCl$. Ber. N 6,10. Gef. N 6,26.

14. Einwirkung von Benzoylchlorid auf das ω-Dimethylamino-4'-oxypropiophenonhydrochlorid.

Die Verbindung X wurde in überschüss. Alkali gelöst und mit Benzoylchlorid geschüttelt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und mehrmals aus wäßr. Aceton umkristallisiert. Schmp. 157°. Mischschmp. mit dem nach 5a dargestellten Dibenzoat des 4-Oxy-β-oxypropiophenons: 157°.

15. Einwirkung von Phenylhydrazin auf das ω-Dimethylamino-4'-oxypropiophenonhydrochlorid.

1 g Chlorhydrat X, 1,25 g Phenylhydrazinchlorhydrat und 2 g Natriumacetat wurden in 45 ccm 33%iger Essigsäure am Wasserbad erhitzt. Nach 1 Stde. schieden sich gelbe Blättchen aus, die abfiltriert und mehrmals aus Methylcyclohexan umkristallisiert wurden. Schmp. 156°. Mischschmp. mit dem nach 7a dargestellten Pyrazolinderivat VIII ergab keine Depression.

16. Einwirkung von Ammonchlorid und Formaldehyd auf Acetophenon.

Es wurde in der schon von *Tollens*[1] beschriebenen Weise verfahren. Die Trisverbindung wurde abgetrennt und in der Hauptausbeute (60 bis 70%) das Bis-(phenacylomethyl)-methylaminchlorhydrat mit einem Schmp. von 160° isoliert. Der Mischschmp. mit einem nach *Mannich* dargestellten Präparat zeigte keine Depression.

$C_{19}H_{22}O_2NCl$. Ber. N 4,22. Gef. N 4,27.

17. Einwirkung von 2,4-Dichlorphenol auf das ω-Dimethylaminopropiophenon (XI).

1 g ω-Dimethylaminopropiophenonhydrochlorid (XI) wurde mit der 4fach molaren Menge 2,4-Dichlorphenol und der doppelt molaren Menge Natriumbikarbonat gut verrieben und langsam am Ölbad erhitzt. Nach Entweichen des durch Neutralisation frei gewordenen CO_2 trat bei 130° starke Methylaminentwicklung auf. Bei 150° erstarrte das Gemisch kristallin.

Bei Anreiben mit Benzol ging der Großteil der harzigen Verunreinigungen in Lösung; der kristalline Rückstand wurde durch mehrmaliges Ausziehen mit Wasser von beigefügtem Natriumbikarbonat und Natriumchlorid befreit und mehrmals aus verd. Alkohol umkristallisiert. Das so erhaltene 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetrachlordiphenylmethan (XIV) schmolz bei 168°. Der Mischschmp. mit einem durch direkte Kondensation von 2,4-Dichlorphenol mit Formaldehyd dargestellten Präparat zeigte keine Depression.

$C_{13}H_8O_2Cl_4$. Ber. C 46,20, H 2,40. Gef. C 46,53, H 2,75.

Die Rohausbeute an Diphenylmethanprodukt XIV betrug bei verschiedenen Ansätzen 40 bis 60%.

Die durch Ausziehen des Rohproduktes mit Benzol erhaltene Lösung wurde wasserdampfdestilliert und im Destillat das Acetophenon XVI als 2,4-Dinitrophenylhydrazon gefällt. Orangefarbene Nadeln bis Prismen; Schmp. 239,5°. Mischschmp. mit einem durch Kondensation von Acetophenon und 2,4-Dinitrophenylhydrazin dargestellten Produkt: 239,5°.

$C_{14}H_{12}O_5N_4$. Ber. N 18,65. Gef. N 18,81.

18. Einwirkung von 2,4-Dichlorphenol auf ω-Dimethylamino-4′-oxypropiophenon.

1 g des Chlorhydrats X wurde mit der 4fach molaren Menge 2,4-Dichlorphenol und der doppelt molaren Menge Natriumbikarbonat gut verrieben und im Ölbad erhitzt. Reaktionsverlauf wie unter 17. Die Ausbeuten an Diphenylmethanprodukt XIV bewegten sich in denselben Dimensionen. Schmp. und Mischschmp. 168°. Die durch Ausziehen des Rohproduktes mit Benzol erhaltene Lösung wurde der Wasserdampfdestillation unterzogen und im Rückstand das p-Oxyacetophenon XV als 2,4-Dinitrophenylhydrazon gefällt. Dunkelrote Nadeln aus Eisessig. Schmp. 257°. Mischschmp. mit einem durch Kondensation von p-Oxyacetophenon mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin: 257°.

$C_{14}H_{12}O_4N_4$. Ber. N 17,70. Gef. N 17,97.

Zur Synthese von in Stellung 2 substituierten Imidazolinen. 2-Benzyl-imidazolin und 2-[Naphthyl-(1′)-methyl]-imidazolin.

3. Mitteilung über Amidine.

Von

G. Kubiczek, L. Neugebauer und **A. Smahel.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

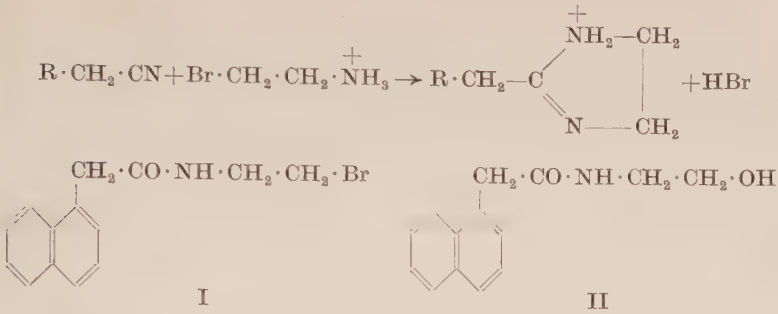
(Eingelangt am 2. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

In unserer 2. Mitteilung[1] berichteten wir über einige neue Synthesen des 2-Benzyl-imidazolins. Es erschien nun von Bedeutung festzustellen, ob diese Methoden auch zur Darstellung des therapeutisch ebenfalls wichtigen 2-[Naphthyl-(1′)-methyl]-imidazolins verwendbar sind. Wir fanden hierbei, daß die Reaktionen in gleicher Weise verlaufen, stets das gewünschte Imidazolin geben, jedoch die Ausbeuten nur etwa die Hälfte der der analogen Versuche beim 2-Benzyl-imidazolin betragen.

Weiters erschien es uns wichtig zu untersuchen, ob die Ausbeuten sowohl bei der Herstellung des 2-Benzyl-imidazolins als auch des 2-[Naphthyl-(1′)-methyl]-imidazolins durch die Anwesenheit des entsprechenden Nitrils als Lösungsmittel gesteigert werden könnten. Wir erzielten beim Umsatz von N-(β-Bromäthyl)-α-naphthacetamid (I) mit Ammonbromid bei Gegenwart von α-Naphthacetonitril eine Steigerung von 8%, bei der Reaktion von Phenacetamid mit Aminobromäthanhydrobromid bei Gegenwart von Benzylcyanid eine solche von rund 6%. Während im ersten Falle das Nitril voraussichtlich als Akzeptor für das bei der Reaktion gebildete Wasser dienen dürfte, hat die Verbesserung im zweiten Falle ihre Ursache in einer neuen Reaktion: Wir fanden nämlich unabhängig davon, daß Aminobromäthanhydrobromid[2] mit Nitril allein unter Bildung des gewünschten Imidazolins reagiert:

[1] *G. Kubiczek* und *A. Smahel*, Mh. Chem. **80**, 389 (1949).

[2] Statt Aminobromäthanhydrobromid läßt sich mit gleichem Erfolg das Aminochloräthanhydrochlorid verwenden.



I II

Dieser Weg erschließt somit eine neue Möglichkeit zur Herstellung von in Stellung 2 substituierten Imidazolinen und wurde von uns zur Synthese des 2-Benzyl-imidazolins und des 2-[Naphthyl-(1′)-methyl]-imidazolins verwendet.

Zur Durchführung der eingangs erwähnten Versuche benötigten wir das N-(β-Bromäthyl)-α-naphthacetamid (I), das wir aus α-Naphthacetylchlorid und Aminobromäthanhydrobromid gewannen. Die entsprechende Hydroxylverbindung, das N-(β-Oxyäthyl)-α-naphthacetamid (II), stellten wir direkt aus β-Aminoäthylalkohol und α-Naphthylessigsäure dar.

Experimenteller Teil.

2-[Naphthyl-(1′)-methyl]-imidazolin. a) 0,50 g N-(β-Bromäthyl)-α-naphthacetamid, 2,00 g Ammonbromid und 2,50 g α-Naphthacetonitril wurden $3^1/_2$ Stdn. auf 220° erhitzt. Die weitere Aufbereitung erfolgte wie in der 2. Mitteilung beschrieben und lieferte nach Destillation bei 1 Torr und 160 bis 180° (Luftbad, Kugelrohrmethode nach *E. Späth*) 0,08 g (22%) 2-[Naphthyl-(1′)-methyl]-imidazolin, dessen Pikrat bei 195 bis 196° schmolz. Mischprobe. Derselbe Versuch, jedoch ohne α-Naphthacetonitril, lieferte 14%.

b) 1,00 g α-Naphthacetamid und 1,15 g Aminobromäthanhydrobromid wurden 5 Stdn. auf 200° erhitzt. Weitere Aufbereitung wie beschrieben, nach Destillation wurden 0,14 g (12,3%) Imidazolin erhalten. Pikrat, Mischprobe.

c) 0,50 g α-Naphthacetamid und 1,00 g Äthylenbromid wurden unter NH_3-Einleiten am Rückfluß im Laufe von 3 Stdn. auf 200 bis 220° erhitzt. Aufbereitung wie beschrieben, Ausbeute 0,04 g (7%) Imidazolin. Pikrat, Mischprobe.

2-Benzyl-imidazolin. 0,50 g Phenacetamid, 0,76 g Aminobromäthanhydrobromid und 0,50 g Benzylcyanid wurden 3 Stdn. auf 220° erhitzt. Nach der üblichen Aufbereitung wurden 0,18 g (30,3%, bezogen auf Aminobromäthanhydrobromid) 2-Benzyl-imidazolin erhalten. Pikrat, Mischprobe.

2-Benzyl-imidazolin. 2,00 g Benzylcyanid wurden mit 1,75 g Aminobromäthanhydrobromid 2 Stdn. auf 230° erhitzt, wobei die Mischung unter HBr-Abspaltung homogen wurde. Nach der Aufbereitung wurden 0,43 g Imidazolin (30%, bezogen auf Aminobromäthanhydrobromid, 15%, bezogen auf Nitril) erhalten. Pikrat, Mischprobe.

2-[Naphthyl-(1')-methyl]-imidazolin. 1,44 g x-Naphthacetonitril wurden mit 1,00 g Aminochloräthanhydrochlorid 2 Stdn. auf 240° erhitzt. Nach Aufbereitung wurden 0,35 g (19,5%) Imidazolin erhalten. Pikrat, Mischprobe.

N-(β-Bromäthyl)-x-naphthacetamid. 6,70 g x-Naphthacetylchlorid und 6,70 g Aminobromäthanhydrobromid wurden mit 65,5 ml normaler NaOH unter Schütteln versetzt und 5 Min. auf 40° erwärmt. Nach nochmaliger Zugabe der gleichen Menge NaOH wurde nach kurzem Stehen vom Bodenkörper abdekantiert, dieser mit Wasser kalt gewaschen, mit Äther ausgekocht und der Äther verworfen. Nach dem Trocknen wurde die Substanz mehrfach aus Benzol-Petroläther und Chloroform-Äther umgelöst. Die reine Verbindung schmolz bei 118,5° (2,30 g).

$C_{14}H_{14}ONBr$. Br Ber. 27,35. Gef. 27,56.

N-(β-Oxyäthyl)-x-naphthacetamid. 2,00 g x-Naphthylessigsäure und 0,70 g β-Aminoäthylalkohol wurden 6 Stdn. unter Rückfluß auf 220 bis 230° erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde der Destillation bei 0,08 Torr unterworfen, wobei bei 180 bis 190° (Luftbad) ein alsbald kristallisierendes Öl (1,81 g, 73,5%) erhalten wurde. Nach Umlösen aus Methanol-Äther und Aceton wurden farblose Nadeln vom Schmp. 114° erhalten.

$C_{14}H_{15}O_2N$. N Ber. 6,11. Gef. 5,89.

Mol-Gew. Ber. 229,27. Gef. 232.

Neue Synthese von in Stellung 2 substituierten Imidazolinen.

4. Mitteilung über Amidine.

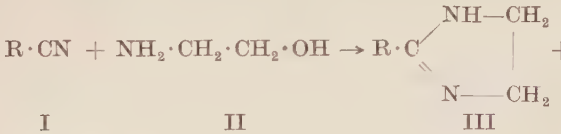
Von

G. Kubiczek und **L. Neugebauer.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

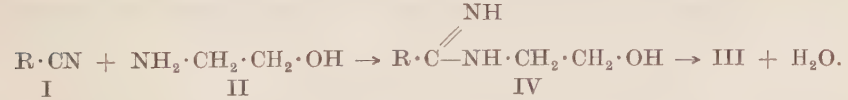
(Eingelangt am 14. Mai 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1949.)

Wie wir bereits in unserer 2. Mitteilung[1] zeigen konnten, lassen sich in Stellung 2 substituierte Imidazoline auch ohne Verwendung von Äthylendiamin in brauchbaren Ausbeuten herstellen. In Fortsetzung unserer Untersuchungen fanden wir, daß sich aus Colamin (Monoäthanolamin) und Nitrilen bei Gegenwart von Kondensationsmitteln Imidazoline aufbauen lassen. Als Kondensationsmittel verwendeten wir Phosphoroxychlorid, p-Toluolsulfonsäurechlorid, Zinkchlorid, Chlorzinkammoniak, Zinkchlorid + Ammonchlorid.



I II III

Oxley und *Short*[2] sind der Ansicht, daß die Reaktion zwischen Nitrilen und primären Aminen zu Amidinen führt, die dann gegebenenfalls zu Imidazolinen weiterreagieren. Bei der Verwendung von Colamin und einem Nitril würde so in analoger Weise die Verbindung IV entstehen, die unter Wasserabspaltung Ringschluß zu III gibt:



I II IV

Wir konnten das Amidin IV nicht isolieren, da dieses bei unseren Reaktionsbedingungen scheinbar sofort Imidazolin III gibt. Auch *Oxley*

[1] *G. Kubiczek* und *A. Smahel*, Mh. Chem. **80**, 389 (1949).

[2] *P. Oxley* und *W. F. Short*, J. chem. Soc. London **1947**, 497.

und *Short* gelang es bei der Verwendung von Äthylendiamin nicht, das entsprechende Amidin zu erhalten, doch konnte *J. Miller* (s. *Oxley* und *Short*[2]) zeigen, daß bei Alkylierung der einen Aminogruppe des Äthylendiamins durch zwei Äthylreste das erwartete Amidin entstand:

$$R\cdot CN + NH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2 \rightarrow R\cdot C(=NH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2.$$

Da Versuche, die Reaktion zwischen Colamin und Nitrilen ohne die Anwendung von Kondensationsmitteln zu bewerkstelligen, fehlschlugen, kann die Möglichkeit der Bildung anderer Zwischenprodukte nicht ausgeschlossen werden, soferne man nicht annimmt, daß die Kondensationsmittel lediglich zur Bildung der Amidinzwischenstufe dienen. So ist es durchaus möglich, daß die Verwendung von z. B. Phosphoroxychlorid zunächst eine Substitution der Hydroxylgruppe des Colamins zum β-Aminochloräthan bewirkt. Dieses kann dann, entsprechend der Ansicht von *Oxley* und *Short*, mit Nitril über das Amidiniumsalz der Formel

$$\left[R\cdot C(=NH)\text{—}NH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Cl\right]^+ X^-$$

zum Imidazolin reagieren. Wie wir an anderer Stelle[3] berichten, gelang es uns tatsächlich, aus Nitril und β-Aminochloräthanhydrochlorid Imidazoline zu erhalten.

Die Annahme, daß zunächst aus dem Colamin durch den Einfluß der Kondensationsmittel (z. B. Zinkchlorid) Wasser abgespalten wird und das hierbei entstandene Äthylenimin (Vinylamin) durch Anlagerung an die CN-Bindung Imidazolin bildet, glauben wir vernachlässigen zu können, da wir bei Versuchen, aus frischem Äthylenimin und Nitril zu Imidazolinen zu gelangen, keinen Erfolg hatten.

Es schien uns vor allem von Bedeutung, die Wirksamkeit der von uns verwendeten Kondensationsmittel kennenzulernen. Darüber hinaus wurde die Reaktion auf Nitrile aliphatischen, aromatischen und gemischt aliphatisch-aromatischen Typs angewendet. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß die Ausbeuten in der Reihenfolge Phosphoroxychlorid, p-Toluolsulfonsäurechlorid, Zinkchlorid, Chlorzinkammoniak, Zinkchlorid + Ammonchlorid steigen. In Hinsicht auf die Art des Nitrils konnte keine Besonderheit festgestellt werden, doch gab Benzylcyanid die beste Ausbeute an entsprechendem Imidazolin (2-Benzylimidazolin).

Experimenteller Teil.

Kondensation mit Phosphoroxychlorid.

1. *2-Benzyl-imidazolin.* 1,40 g Benzylcyanid wurden mit 0,80 g Monoäthanolaminhydrochlorid und 1,50 g $POCl_3$ versetzt und in einem Bad von

[3] Mh. Chem. **80**, 812 (1949).

200 bis 210° 4 Stdn. erhitzt. Unter HCl-Entwicklung wurde die Reaktionsmasse alsbald homogen. Nach dem Erkalten wurde in wäßriger HCl aufgenommen und mit Chloroform die neutralen und sauren Anteile entfernt. Die wäßrige salzsaure Lösung wurde mit NaOH deutlich alkalisch gemacht und mit Chloroform extrahiert. Nach Entfernung des Chloroforms und Destillation des Rückstandes bei 1 Torr und 120 bis 140° (Luftbad, Kugelrohrmethode nach *E. Späth*) erhielten wir 0,14 g 2-Benzyl-imidazolin (rd. 7% Ausbeute)[4]. Pikrat Schmp. 147°, die Mischprobe gab keine Depression.

Kondensation mit p-Toluolsulfonsäurechlorid.

2. *2-Benzyl-imidazolin.* 1,40 g Benzylcyanid wurden mit 0,80 g Monoäthanolaminhydrochlorid und 1,55 g p-Toluolsulfonsäurechlorid versetzt und 2 Stdn. in einem Bad von 190 bis 200° belassen. Das Reaktionsgemisch wurde alsbald unter HCl-Entwicklung homogen. Nach dem Erkalten erfolgte die weitere Aufbereitung wie im Versuch 1 und gab nach der Destillation 0,19 g (10%) 2-Benzyl-imidazolin. Pikrat Schmp. 147° (Mischprobe).

Kondensation mit Zinkchlorid.

3. *2-Phenyl-imidazolin.* In eine Lösung von 19,80 g Zinkchlorid in 15,00 g Benzonitril, die sich in einem Heizbad von 200 bis 210° befand, wurden im Laufe von 1 Stde. unter Rühren 10,35 g Monoäthanolamin eingetropft und $1^1/_2$ Stdn. bei etwa 210° belassen. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten zerkleinert, mit Alkohol und 11,40 g fester NaOH versetzt und kurze Zeit am Rückfluß erwärmt. Nach Abtrennung vom ausgefällten Zinkhydroxyd wurde der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wurde mit wäßriger HCl versetzt; hierbei ging der größte Teil des 2-Phenyl-imidazolins in Lösung, doch schied sich ein in Chloroform unlösliches Öl ab, das in der Hauptsache aus basischen Nebenprodukten und Zinkchlorid (die Ausfällung des Zinks mit NaOH in Alkohol ist unvollständig) bestand und noch etwas 2-Phenyl-imidazolin enthielt. Die wäßrige salzsaure Lösung und das Öl wurden zur Eliminierung neutraler und saurer Anteile gemeinsam mit Chloroform ausgeschüttelt und dieses verworfen. Durch Zusatz von starker wäßriger NaOH bis zur deutlich alkalischen Reaktion wurde das 2-Phenyl-imidazolin in Freiheit gesetzt und das Öl zerlegt. Die Basen wurden in Chloroform aufgenommen und nach Entfernen des Lösungsmittels der Destillation bei 1 Torr unterworfen. Bei 130 bis 145° (Luftbad) gingen 2,73 g (13%) 2-Phenyl-imidazolin über. Pikrat Schmp. 241° (Mischprobe).

$C_{15}H_{13}O_7N_5$. Ber. N 18,66. Gef. N 18,36.

4. *2-n-Butyl-imidazolin.* In eine Lösung von 4,10 g Zinkchlorid in 2,50 g n-Valeronitril, die sich in einem Bad von 190 bis 200° befand, wurden in 45 Min. unter Rühren 2,14 g Monoäthanolamin eingetropft und $1^3/_4$ Stdn. bei dieser Temp. gehalten. Die weitere Aufbereitung erfolgte unter Zusatz von 2,50 g fester NaOH wie im Versuch 3. Die Destillation bei 40 Torr und 130 bis 145° (Luftbad) ergab 0,34 g (9%) 2-n-Butyl-imidazolin. Pikrat Schmp. 126° (Mischprobe).

$C_{13}H_{17}O_7N_5$. Ber. N 19,71. Gef. N 19,50.

[4] Alle Ausbeuteangaben beziehen sich stets auf die Menge des eingesetzten Nitrils.

5. *2-Benzyl-imidazolin.* Zu 20,00 g Benzylcyanid, in dem 23,00 g Zinkchlorid gelöst waren, wurden unter Rühren innerhalb 1 Stde. 10,04 g Monoäthanolamin eingetropft (Heizbad 200 bis 210°) und das Gemisch eine weitere Stde. bei gleicher Temp. belassen. Die Reaktionsmasse wurde zerkleinert, mit Alkohol und 13,70 g fester NaOH versetzt und wie im Versuch 3 aufgearbeitet. Die Destillation bei 1 Torr und 120 bis 140° (Luftbad) ergab 3,00 g (11%) 2-Benzyl-imidazolin. Pikrat Schmp. 148° (Mischprobe).

$C_{16}H_{15}O_7N_5$. Ber. N 17,90. Gef. N 17,79.

6. *2-[Naphthyl-(1')-methyl]-imidazolin.* Eine Lösung von 9,20 g Zinkchlorid in 11,00 g α-Naphthylessigsäurenitril, die sich in einem Bad von 190 bis 200° befand, wurde im Laufe von 1 Stde. unter Rühren mit 4,20 g Monoäthanolamin versetzt. Nachdem 1 weitere Stde. bei gleicher Temp. gehalten worden war, wurde das erkaltete Reaktionsgemisch zerkleinert und mit 5,50 g fester NaOH und Alkohol wie im Versuch 3 aufgearbeitet. Wir erhielten nach Destillation bei 1 Torr und 160 bis 180° (Luftbad) 1,30 g (9%) Imidazolin. Pikrat Schmp. 195° (Mischprobe).

$C_{20}H_{17}O_7N_5$. Ber. N 15,90. Gef. N 15,88.

Kondensation mit Chlorzinkammoniak.

7. *2-Benzyl-imidazolin.* 0,52 g Monoäthanolamin, 1,00 g Benzylcyanid und 1,50 g Chlorzinkammoniak wurden $2^1/_2$ Stdn. in einem Bad auf 200 bis 220° erhitzt, wobei NH_3 abgespalten wurde. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde in wäßriger HCl aufgenommen, mit Chloroform von neutralen und sauren Anteilen befreit und mit so viel starker wäßriger NaOH versetzt, bis das ausgefallene Zinkhydroxyd in Lösung gegangen war. Die Basen wurden mit Chloroform ausgeschüttelt und der Destillation unterworfen: 0,43 g (30%) 2-Benzyl-imidazolin. Pikrat Schmp. 146° (Mischprobe).

Kondensation mit Zinkchlorid + Ammonchlorid.

8. *2-Phenyl-imidazolin.* In einer Lösung von 6,60 g Zinkchlorid in 5,00 g Benzonitril wurden 5,20 g Ammonchlorid suspendiert. Die Reaktionsmasse befand sich in einem Heizbad von 200 bis 210°. Im Laufe von 1 Stde. wurden unter Rühren 3,45 g Monoäthanolamin zugetropft und $1^1/_2$ Stdn. bei gleicher Temp. gehalten. Dann wurde unter Zusatz von 7,76 g fester NaOH und Alkohol wie im Versuch 3 weiterverfahren. Wir erhielten 3,85 g (54%) 2-Phenyl-imidazolin vom Schmp. 101°. Pikrat Schmp. 241° (Mischprobe).

9. *2-n-Butyl-imidazolin.* 4,12 g Ammonchlorid wurden in einer Lösung von 5,25 g Zinkchlorid in 3,20 g n-Valeronitril suspendiert. In die Reaktionsmasse, die sich in einem Heizbad von 190 bis 200° befand, wurden im Laufe von 1 Stde. 2,74 g Monoäthanolamin unter Rühren eingetropft und weitere 2 Stdn. auf 210° (Bad) erhitzt. Unter Anwendung von 6,17 g fester NaOH erfolgte die Aufbereitung wie im Versuch 3. Ausbeute an destilliertem 2-n-Butyl-imidazolin vom Schmp. 43,5° 1,49 g (31%). Pikrat Schmp. 125,5° (Mischprobe).

10. *2-Benzyl-imidazolin.* In 10,00 g Benzylcyanid wurden 11,50 g Zinkchlorid gelöst und 9,10 g Ammonchlorid suspendiert. Unter Rühren und Erwärmen in einem Heizbad von 210 bis 220° wurden im Laufe von 30 Min. 5,02 g Monoäthanolamin eingetropft und weitere $1^1/_2$ Stdn. auf gleiche Temp. erhitzt. Unter Verwendung von 13,70 g fester NaOH wurde nach Versuch 3

weiterverfahren. Bei 1 Torr und 120 bis 140° (Luftbad) erhielten wir 9,04 g (66%) 2-Benzyl-imidazolin vom Schmp. 66°. Chlorhydrat Schmp. 174,5° (Mischprobe), Pikrat Schmp. 147,5° (Mischprobe).

11. *2-[Naphthyl-(1′)-methyl]-imidazolin.* In einer Lösung von 16,30 g Zinkchlorid in 20,00 g α-Naphthylessigsäurenitril wurden 12,80 g Ammonchlorid suspendiert. Zu dieser Mischung, die sich in einem Bad von 200 bis 210° befand, wurden in 45 Min. unter Rühren 8,50 g Monoäthanolamin eingetropft. Nach 2stündigem Erhitzen auf gleiche Temp. wurde unter Zusatz von 19,20 g fester NaOH wie im Versuch 3 weitergearbeitet. Die Destillation (1 Torr, 160 bis 180°, Luftbad) ergab 7,56 g (30%) 2-[Naphthyl-(1′)-methyl]-imidazolin vom Schmp. 119°. Chlorhydrat Schmp. 257° (Mischprobe), Pikrat Schmp. 197° (Mischprobe).

Lichtabsorption von Eiweißstoffen I.

Von

E. Schauenstein.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Mit 9 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. Mai 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1949.)

Eine Besprechung der Lichtabsorptionserscheinungen an hochmolekularen Eiweißstoffen gliedert sich zunächst grundsätzlich in die Behandlung zweier Effekte:

1. Lichtabsorption im eigentlichen Sinne, das heißt Übergang des Moleküls in angeregte Zustände.

2. Schwächung des durch das Untersuchungsmedium tretenden Lichtstrahles durch Streuung (*Tyndall*-Effekt).

Beide Erscheinungen stehen insofern in Beziehung, als beispielsweise chemische Eingriffe sowohl die Eigenabsorption, als auch die Streustrahlung von Proteinen beeinflussen können (vgl. später II. Teil). Für eine Diskussion absorptionsspektrographischer Meßergebnisse ist daher eine exakte Trennung der beiden Effekte unerläßliche Voraussetzung.

„Echte" Lichtabsorption im ultravioletten Spektralgebiet. Additivität der Proteinspektren; quantitative Bestimmungen.

Zieht man von der Gesamtabsorption eines Proteins, das entweder kolloid gelöst oder fest — als Kristall, Folie oder Faden — zur Untersuchung vorliegen kann, die *Tyndall*-Absorption ab, so läßt eine im mittleren Quarz-UV. zwischen 3200 und 4200 mm^{-1} auftretende Absorption auf die Anwesenheit von aromatischen Aminosäuren, wie Tyrosin, Tryptophan, Phenylalanin oder auch von Histidin, schließen, während Aminosäuren mit aliphatischem Rest nur Grenzabsorption von zirka 4300 mm^{-1} an erkennen lassen[1]. Vor allem die zuerst genannten

[1] *M. Pestemer*, Z. Elektrochem. **47**, 20 (1940).

Aminosäuren besitzen charakteristische Absorptionsspektren mit scharfen Haupt- und Teilbanden, so daß das Spektrum im Gebiete zwischen 3200 und zirka 4200 mm^{-1} zur qualitativen Analyse eines Eiweißstoffes mit Erfolg herangezogen werden kann.

Voraussetzung hierfür ist, daß einerseits die im Protein vorhandene Peptidbindung keine wesentliche Änderung des Spektrums der freien Aminosäuren hervorruft und daß sich anderseits das Proteinspektrum additiv aus den Einzelabsorptionen der darin als Bauelemente anwesenden Aminosäuren zusammensetzt.

Die erste Frage ist bereits ausführlich experimentell untersucht worden. Nach Messungen von *Asahina* und *Shibata*[2] an Phenylalanin, bzw. Angaben von *Frankenburger*[3] und *Abderhalden*[4] bezüglich des Tyrosins, sowie von *de Gouveia*[5] über aromatische Aminosäuren im allgemeinen läßt eine peptidartige Verknüpfung dieser Aminosäuren das Absorptionsmaximum unverändert. In gleiche Richtung weisen auch die Untersuchungen von *Holiday*[6], *Guthmann*[7] und *Arnold*[8]. Die Peptidbindung bewirkt lediglich meist geringfügige Rotverschiebungen des kurzwelligen Kurvenastes[1]. Der Beitrag der Carbonylchromophore selbst zur Gesamtabsorption von Proteinen mit aromatischen Aminosäuren wird von *Holiday*[9] im Gebiete von etwa 4200 mm^{-1} nur zu rund 17% angegeben und fällt daher bei derartigen Eiweißstoffen nicht wesentlich ins Gewicht.

Die Beobachtung, daß beispielsweise die Absorption von Seidenfibroin zwischen 3300 und 4100 mm^{-1} praktisch identisch ist mit der Absorption einer wäßrigen Lösung von l-Tyrosin von entsprechendem pH, erscheint somit durchaus verständlich und erwartungsgemäß[10]. Eine Eigenabsorption der Peptidbindung, wie sie von *Anslow* und *Nassar*[11] bei $\sim 3570\ \nu'$ angegeben wird, konnte von uns an keinem der bisher untersuchten Proteine festgestellt werden. Auch bei Gegenwart mehrerer, im erwähnten Gebiete charakteristisch absorbierender Aminosäuren ist Additivität der Absorption zu erwarten, da die chromophoren Aminosäuren im Eiweißmolekül, durch aliphatische Kohlenstoffatome getrennt, zu den CO-Gruppen in isolierter Stellung liegen.

[2] *T. Asahina* und *Y. Shibata*, Bull. chem. Soc. Japan **2**, 324 (1926).
[3] *W. Frankenburger*, Naturwiss. **21**, 116 (1933).
[4] *E. Abderhalden* und *R. Haas*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **166**, 78 (1927).
[5] *A. J. A. de Gouveia*, *F. P. Coelho* und *K. Schön*, Rev. Ciencias, Univ. Coimbra **6**, 391 (1937).
[6] *E. R. Holiday*, Biochemic. J. **30**, 1798 (1936).
[7] *H. Guthmann*, *K. Schwerin* und *F. Stähler*, Strahlentherap. **39**, 401 (1931).
[8] *L. B. Arnold* und *B. Kistiakowsky*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1713 (1932).
[9] *E. R. Holiday*, Nature (London) **143**, 895 (1939).
[10] *E. Schauenstein*, *J. Fixl* und *O. Kratky*, Mh. Chem. **80**, 143 (1949).
[11] *G. A. Anslow* und *S. C. Nassar*, J. opt. Soc. America **31**, 118 (1941).

Damit erscheinen die Grundlagen für quantitative Untersuchungen über den Gehalt von Eiweißkörpern an den erwähnten Aminosäuren gegeben. Solche Bestimmungen wurden auch bereits durchgeführt, wobei auf die Messungen von *Scheibe* am Tabakmosaikvirus[12], *Freudenberg*, *Dirscherl* und *Eyer* am Insulin[13], *Bergmann* und *Niemann*[14], bzw. *Schauenstein* und *Fixl*[15] am Seidenfibroin hinzuweisen ist. Besonders hervorzuheben sind die grundlegenden Versuche von *Holiday*[6], der unter Ausnützung der charakteristisch verschiedenen pH-Abhängigkeit der Spektren von Tyrosin und Tryptophan eine exakte Bestimmungsmethodik für beide Aminosäuren nebeneinander ausgearbeitet und erfolgreich an einer Reihe von Eiweißstoffen angewendet hat. In eigenen Messungen wurde diese Methodik ferner zur Analyse von Aktomyosin verwendet[16]. Die Vorteile des optischen Verfahrens liegen vor allem darin, daß das Eiweiß in nur geringfügig verändertem Zustand, ohne Gefahr von Verlusten oder von sekundären Umwandlungen durch chemische Eingriffe, untersucht wird und außerdem nur kleinste Mengen benötigt werden.

Es erscheint verständlich, daß die auf chemischem Wege ermittelten Prozentgehalte fast durchwegs etwas tiefer liegen als die spektrographisch bestimmten, worauf auch *Scheibe*[12] bei Tabakmosaikvirusaufnahmen hingewiesen hat.

Tabelle 1. Vergleich der optisch und chemisch bestimmten l-Tyrosin- bzw. l-Tryptophangehalte in Eiweißstoffen.

Protein	l-Tyrosin %		l-Tryptophan %		
	spektrographisch	chemisch	spektrographisch	chemisch	
Seidenfibroin	11,1	10,0	—	—	
Pferdeserumglobulin	7,7	6,9	2,3	2,1	nach Messungen von *Holiday*[6]
Caseinogen	6,95	6,2	—	—	
Insulin	12,7	12,0	—	—	

Erkennung diketopiperazinartiger Strukturen.

In den folgenden Abschnitten soll nunmehr auf eine weitere Anwendungsmöglichkeit des ultravioletten Absorptionsspektrums näher eingegangen werden. Es handelt sich hierbei um eine speziellere Art

[12] *A. Butenandt* und *G. Scheibe*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **274**, 276 (1942).

[13] *K. Freudenberg*, *W. Dirscherl* und *H. Eyer*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **187**, 89 (1930).

[14] *M. Bergmann* und *C. Niemann*, J. biol. Chemistry **122**, 577 (1937/38).

[15] *J. Fixl*, Dissertation Universität Graz, 1949.

[16] *E. Schauenstein* und *E. Treiber*, J. polymer. Sci. (im Druck).

der Strukturuntersuchung, die zunächst an zwei Faserproteinen, dem Seidenfibroin und dem Aktomyosin, durchgeführt wurde. Die Voraussetzung für eine solche Untersuchung besteht darin, daß, gemäß dem oben begründeten Additivitätsprinzip der Lichtabsorption von Proteinen, charakteristisch absorbierende Strukturelemente spektral nachzuweisen sein müssen. Hier handelt es sich um das häufig diskutierte Vorkommen von Diketopiperazinstrukturen in Eiweißkörpern[17–19]. Das Seidenfibroin

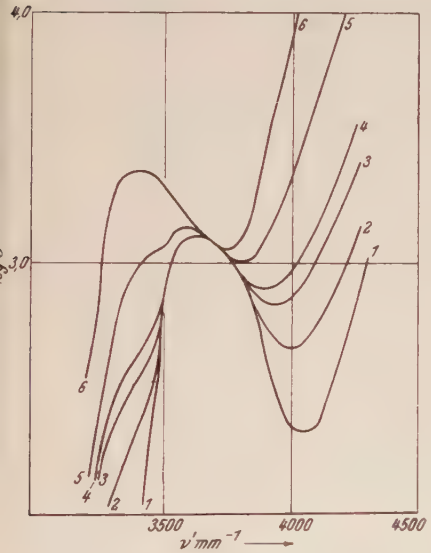


Abb. 1. l-Tyrosin, 10^{-4} m/l in Puffer.

pH ≦ 6 ...(1) pH ≦ 9,0 ...(4)
„ 8,4...(2) „ 9,6 ...(5)
„ 8,8...(3) „ 11—13..(6)

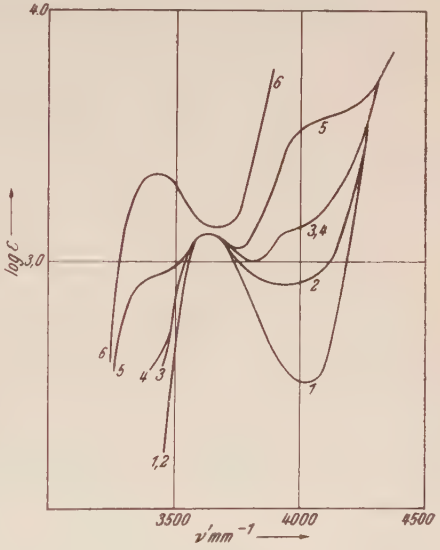


Abb. 2. Glycyl-l-tyrosinanhydrid, 10^{-4} m/l in Puffer.

pH ≦ 6 ...(1) pH ≦ 9,0 ...(4)
„ 8,4...(2) „ 9,5 ...(5)
„ 8,8...(3) „ 11—13..(6)

stellt für solche Messungen insofern eine besonders geeignete Modellsubstanz dar, als es l-Tyrosin als einzige zwischen 3300 und 4200 mm^{-1} charakteristisch absorbierende Aminosäure in beträchtlicher Menge (vgl. S. 822) enthält. Weist nun eine Diketopiperazin-Tyrosinverbindung eine charakteristische Absorption auf, bzw. bewirkt die Einführung des Ringes eine typische Veränderung der Absorption des Tyrosinchromophors, so lassen sich über die Anwesenheit solcher Strukturen konkrete Aussagen machen. Da die Untersuchung keinerlei chemische Eingriffe in das Proteingefüge erfordert, eröffnet die Methodik die Möglichkeit, die

[17] *E. Abderhalden*, Lehrbuch der physiologischen Chemie. Wien: Urban u. Schwarzenberg. 1944.

[18] *N. Gawrilow* und *E. Stachejewa*, Biochem. Z. **238**, 53 (1931).

[19] *A. Blanchetiere*, C. R. Acad. Sci. Paris **191**, 1479 (1930).

besprochene Fragestellung erstmalig unter sicherem Ausschluß einer sekundären Bildung solcher Ringsysteme zu untersuchen.

Das Spektrum von *Tyrosindiketopiperazinen* wurde zwar schon von *Asahina* und *Shibata*[20] sowie *Abderhalden*[4] ausgemessen. Die mitgeteilten Daten zeigen jedoch keine befriedigende Übereinstimmung und werden auch nicht erschöpfend diskutiert, so daß eine Wiederholung dieser Messungen unerläßlich erschien. Die Abb. 1 und 2 stellen die in Untersuchungen mit *E. Treiber* bzw. *E. Bürgermeister* aufgenommenen Absorptionskurven von Tyrosin und Glycyltyrosinanhydrid[21, 22] in Abhängigkeit vom pH-Wert einander gegenüber.

Tabelle 2. Extinktionskoeffizient im Maximum der Absorption ($\nu' = 3400\,\mathrm{mm}^{-1}$) von wäßrigen l-Tyrosinlösungen, in Abhängigkeit vom pH.

pH	$\log \varepsilon_{max}$	ε_{max}	pH	$\log \varepsilon_{max}$	ε_{max}
6,0	1,94	87,1	9,6	2,96	912
7,0	1,94	87,1	10,2	3,14	1380
8,4	2,30	200	10,6	3,25	1780
8,8	2,48	302	11,0	3,32	2100
9,0	2,60	398	13,0	3,35	2240
9,4	2,81	646			

Die pH-Funktion der Tyrosinabsorptionsbande (vgl. Tabelle 2) wird lediglich durch das phenolische Dissoziationsgleichgewicht

bestimmt[23–26] und folgt der Dissoziationsfunktion

$$\alpha = K/(K + 10^{-\mathrm{pH}}) \quad (\textit{Michaelis}^{26}),$$

worin α den Dissoziationsgrad und K die phenolische Dissoziationskonstante von Tyrosin ($1{,}3 \cdot 10^{-10}$) bedeutet. Der gemeinsame Kurven-

[20] *T. Asahina*, Bull. chem. Soc. Japan **4**, 202 (1929).
[21] *E. Treiber*, Dissertation Universität Graz, 1948.
[22] *E. Bürgermeister*, Dissertation Universität Graz, 1949.
[23] *P. A. Kober*, J. biol. Chemistry **22**, 441 (1915).
[24] *G. Florence, J. Enselme* und *F. Pozzi*, Bull. Soc. Chim. biol. **17**, 283 (1935).
[25] *W. F. Ross*, J. biol. Chemistry **104**, 531 (1934).
[26] *L. Michaelis*, Die Wasserstoffionenkonzentration. Berlin: Springer-Verlag. 1922.

schnittpunkt in Abb. 1 läßt ein echtes Umwandlungsgleichgewicht ohne Auftreten von Zwischenformen erkennen[27].

Demgegenüber zeigt das *Glycyltyrosinanhydrid* wesentliche Unterschiede (Abb. 2). In den beiden Grenzstadien der Dissoziation (pH 6 bis 7 bzw. 11 bis 13) bewirkt die Einführung des Diketopiperazinringes lediglich eine Extinktionserhöhung des kurzwelligen Kurvenstückes und könnte etwa mit dem Effekt der auf S. 821 erwähnten Säureamidbildung verglichen werden. Von pH zirka 8,8 bis 9,5 tritt im Bereich von etwa 4000 mm^{-1} eine deutliche Inflexion auf[28], der — wie eine Subtraktion der entsprechenden reinen Tyrosinabsorption ergibt — ein recht scharfes Differenzmaximum bei 3950 mm^{-1} zugrunde liegt:

Tabelle 3. Differenzspektrum von Glycyltyrosinanhydrid gegen l-Tyrosin bei pH = 8,8.

ν'	$\log \varepsilon_{\text{Tyrosin}}$	$\log \varepsilon_{\text{Anhydrid}}$	$\varepsilon_{\text{Tyrosin}}$	$\varepsilon_{\text{Anhydrid}}$	$\Delta\varepsilon$
3700	3,07	3,07	1175	1175	—
3800	2,94	3,01	872	1023	151
3960	2,84	3,07	693	1175	482
3950	2,83	3,12	676	1320	**644**
4000	2,87	3,14	742	1380	638
4050	2,93	3,17	852	1480	628
4100	3,02	3,22	1048	1660	612
4150	3,12	3,30	1320	2000	680
4200	3,23	3,39	1700	2460	760
4250	3,36	3,52	2290	3310	1020

Tabelle 4. Differenzspektrum von Glycyltyrosinanhydrid gegen l-Tyrosin bei pH = 9.

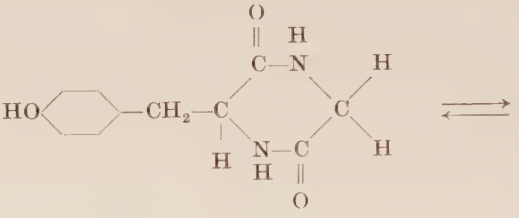
ν'	$\log \varepsilon_{\text{Tyrosin}}$	$\log \varepsilon_{\text{Anhydrid}}$	$\varepsilon_{\text{Tyrosin}}$	$\varepsilon_{\text{Anhydrid}}$	$\Delta\varepsilon$
3700	3,07	3,07	1175	1175	—
3800	2,95	3,01	891	1023	132
3900	2,90	3,07	795	1175	380
3950	2,91	3,12	813	1320	**507**
4000	2,98	3,14	955	1380	425
4050	3,06	3,17	1149	1480	331
4100	3,17	3,22	1480	1660	180
4150	3,28	3,30	1906	2000	94

Die Durchführung der Subtraktion erscheint in diesem Falle zulässig, da etwaige bei der Enolisierung entstehende zusätzliche chromophore Gruppen jedenfalls in isolierter Stellung zum Tyrosinchromophor an-

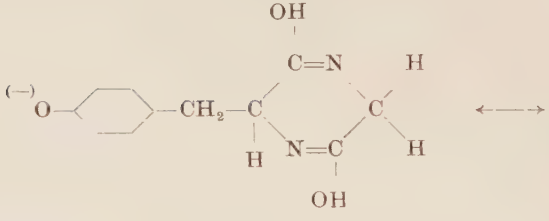
[27] *E. Schauenstein*, Mh. Chem. **80**, 70 (1949).

[28] Der Effekt ist erwartungsgemäß exakt reversibel!

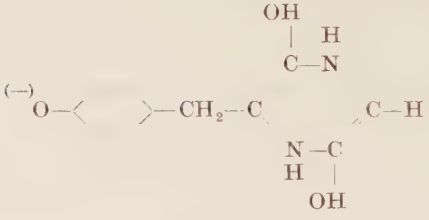
genommen werden dürfen. Zu einer Diskussion dieser Differenzbande sind zunächst die bei pH-Erhöhungen denkbaren Änderungen der chromophoren Struktur des Moleküls zu betrachten und daraus an Hand von entsprechendem Vergleichsmaterial die wahrscheinlichste herauszugreifen:



I



II



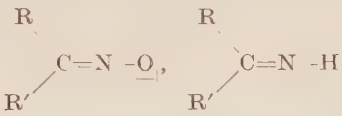
III

Bringt man die zu erwartende Enolisierung des Diketoringes in Zusammenhang mit dem Auftreten der Differenzbande, so erscheint die Form III sehr unwahrscheinlich, da die isoliert stehenden $\diagdown C{=}C \diagup$-Bindungen erst bei Wellenzahlen von oberhalb 5000 mm^{-1} ein Maximum erwarten lassen. Wie das folgende Vergleichsmaterial zeigt, erscheint es möglich, daß an der Bande im Gebiete von 4000 mm^{-1} eine C=N-Absorption mitbeteiligt ist. Für die Existenz einer Tautomerie des Systems spricht sehr überzeugend der von *P. Karrer* aus dem 2,5-Dioxopiperazin gewonnene O,O′-Dibenzylester.

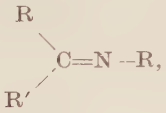
Tabelle 5.

Verbindung	ν'_{max}	
$C_2H_5—N=C=N—C_2H_5$	$\sim 3900\ mm^{-1}$	*Mohler*[29]
H_3C $\quad\quad C=N—O$ (—) H_3C	$\sim 3900\ mm^{-1}$	*Kortüm*[30]
H_3C $\quad\quad C=N—O$ (—) $\quad H$	$\sim 3900\ mm^{-1}$	*Ley* und *Wingchen*[31]
H $\quad\quad C=N—O$ (—) $\quad H$	$\sim 3900\ mm^{-1}$	*Ley* und *Wingchen*[31]

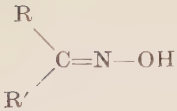
Interessanterweise erwies sich die Azomethingruppe nur dann als chromophor, wenn sie entweder als



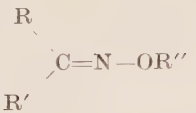
oder



nicht aber als



oder

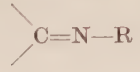


[29] *H. Mohler*, Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung. Jena: G. Fischer. 1943.

[30] *G. Kortüm*, Z. physik. Chem., Abt. B **43**, 281 (1939).

[31] *H. Ley* und *H. Wingchen*, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 501 (1934).

vorliegt[32]. Da im hier untersuchten Falle nur die Gruppierung



in Frage kommt, erscheint eine Übertragung der Ergebnisse von *Meisenheimer* und *Dorner* wohl gerechtfertigt. Auch die Ergebnisse der Untersuchungen von *Hertel* und Mitarbeitern[33] weisen in dieselbe Richtung, sowie die Angabe *Abderhaldens*[34], der bei Versuchen, die Enolform des 2,5-Dioxopiperazins zu isolieren, auf eine Rotverschiebung der bei 4500 mm^{-1} liegenden Grenzabsorption der Ketoform aufmerksam gemacht hat. Wir können demnach in der Tat mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, daß im Spektrum des Glycyltyrosinanhydrids im pH-Gebiet oberhalb 8,8 die chromophoren C=N-Gruppen die Absorption bei 4100 mm^{-1} mitbeeinflussen dürften. Beim Vergleich mit den Spektren der Abb. 1 zeigte sich nun, daß das Absorptionsspektrum von nativem Seidenfibroin (Folienpräparat von 5 bis 7 μ Dicke) zwischen 3400 und 3900 ν' quantitativ übereinstimmt mit dem Lösungsspektrum von l-Tyrosin bei pH 8,4. Die Rotverschiebung des kurzwelligen Kurvenanstieges um 100 ν' ist sicherlich auf den Einfluß der Peptidbindungen zurückzuführen (vgl. S. 821). Nachdem auch eine potentiometrische, unter Luftabschluß durchgeführte pH-Messung mittels Glaselektrode an der Hämolymphe der Seidenraupe Werte von 7,3 bis 8,4 ergab[35], ermöglicht das Absorptionsspektrum in Anbetracht der charakteristischen Unterschiede zwischen Kurve 2, Abb. 1 und Kurve 2, Abb. 2 die Aussage, daß im nativen Seidenfibroin *keine* nennenswerten Mengen von Diketopiperazinringen vorhanden sind. Diese Erkenntnis bezieht sich sinngemäß natürlich zunächst nur auf Diketopiperazinringe in Verbindung mit Tyrosin. Läßt man aber 0,5%ige Natronlauge bei Temperaturen oberhalb 40° C auf Seidenfibroin einwirken, so *erhält*

[32] *J. Meisenheimer* und *O. Dorner*, Liebigs Ann. Chem. **502**, 156 (1933).

[33] *E. Hertel*, Z. Elektrochem. **47**, 29 (1941); Z. physik. Chem., Abt. B **48**, 298 (1941); **50**, 382 (1941).

[34] *E. Abderhalden* und *R. Haas*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **155**, 195 (1926).

[35] Es muß hier auf pH-Messungen an der Hämolymphe von Bombyx Mori verwiesen werden, die von *S. Demjonowsky*, *R. Galzowa* und *W. Roshdestwenka*, Biochem. Z. **247**, 386 (1932), mittels der Chinhydronelektrode ausgeführt wurden. Bemerkenswerterweise fanden die Autoren jedoch nie höhere pH-Werte als maximal 7. Da ein Meßfehler bei der von uns benützten, höchst empfindlichen Meßmethodik, ferner auf Grund der Absorptionskurve und außerdem an Hand der eindeutigen Färbung von Indikatorpapier außer Betracht bleiben muß, wäre nachzuprüfen, ob die von *Z. Kuwana*, Jap. J. Zool. **9**, 127 (1940), nachgewiesene Anwesenheit luftoxydationsempfindlicher Stoffe in der die Druse unmittelbar umgebenden Flüssigkeit Chinhydronmessungen nicht beeinflussen könnte.

man, wie J. O. Fixl zeigen konnte[36], *nunmehr quantitativ das Spektrum des Glycyltyrosinanhydrids bei pH 13.*

Tabelle 6. Vergleich der Spektren von Seidenfibroin, Glycyltyrosinanhydrid und l-Tyrosin im alkalischen Bereich.

	Seidenfibroin, mit 0,5% NaOH bei 60° behandelt	Glycyltyrosinanhydrid, pH 13	l-Tyrosin, pH 13
$\log m_{max} - \log m_{min}$	0,22	0,20	0,30
ν'_{max}	3430	3440	3400
ν'_{min}	3670	3660	3720

Daß es sich hierbei tatsächlich um die sicher nicht vollständig reversible Bildung eines neuen Bindungschromophors handelt, geht aus den folgenden Versuchen hervor: Nach Entfernung der Lauge durch Auswässern und nach neuerlichem Quellen in Phosphatpuffer von pH 8,8 erhält man nicht mehr die reine Tyrosinbande, sondern Kurven, die sich aus einer Überlagerung der Absorptionen von Tyrosin, Glycyltyrosinanhydrid und C=N-Gruppen bei pH 7 bzw. 8,8 ergeben. Dies schließt die Annahme aus, daß der beobachtete Effekt auf die Peptidbindung des Tyrosins zurückgehen könnte.

Somit ist die sekundäre Bildung von Diketopiperazinen im Seidenfibroin unter dem Einfluß von Alkali wohl überzeugend nachgewiesen worden und es erscheint verständlich, daß solche Diketopiperazine (Glycylalaninanhydrid, Glycyltyrosinanhydrid, Alanylserinanhydrid) von *Abderhalden* beim Alkaliabbau von Seidenfibroin auch chemisch isoliert worden sind[37]. Eine Anwesenheit solcher Ringe (unter Beteiligung des Tyrosins!) a priori ist jedoch nach unseren Untersuchungen im Gegensatz zu der Ansicht *Abderhaldens* nicht anzunehmen. Die Frage nach der Bildungsweise derartiger Dioxopiperazinringe unter dem Einfluß des Alkalis kann zunächst noch nicht experimentell beantwortet werden. Auch ist es noch nicht sicher geklärt, ob es sich um Ringstrukturen innerhalb einer Peptidkette oder um intermolekulare Ringe handelt. Diese Fragen sind sicher nicht einfach zu behandeln, da eigene Versuche ergaben, daß die wichtigste physikalische Strukturuntersuchungsmethode, die Röntgenographie, auf die Ringbildung nicht eindeutig anspricht. —

Als zweites Beispiel sei das kontraktile Eiweiß der quergestreiften Muskulatur, das Aktomyosin[38], hier erwähnt. Es zeigt, in Phosphat-

[36] *J. Fixl* und *E. Schauenstein*, Mh. Chem. **80**, 143 (1949).

[37] *E. Abderhalden*, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **265**, 23 (1940).

[38] Die in dieser Arbeit erwähnten Spektrogramme von Aktomyosin beziehen sich stets auf Kaninchenaktomyosin, das nach den Vorschriften von *Szent-Györgyi*, Chemistry of Musc. Contr. New York, 1947, gewonnen wurde und durch Einspritzen aus Flachdüsen in destilliertes Wasser oder

puffer von pH 6 bis 7,3 gelöst, oder als etwa 7 μ dicker Film die in Abb. 3 mit 1 bezifferte Absorptionskurve. Ermittelt man nach der eingangs erwähnten Methode nach *Holiday*[6] den Gehalt des Aktomyosins an Tyrosin und Tryptophan (8,0% Tyrosin, 1,3% Tryptophan), so kann man sich zur Kontrolle der erhaltenen Werte eine entsprechend zusammengesetzte „Modellösung I" herstellen, der man auch die weiteren, im Aktomyosin gefundenen, chromophoren Aminosäuren Phenylalanin und

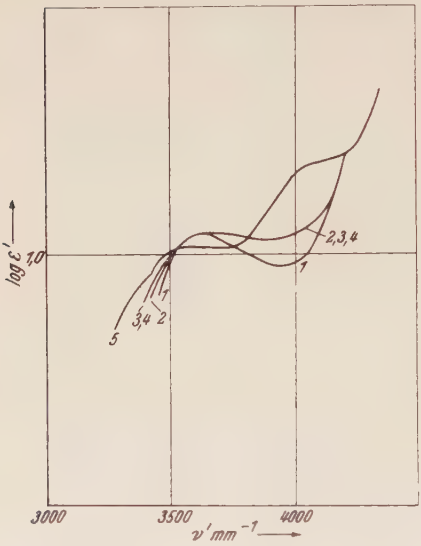


Abb. 3. Aktomyosin-Lösungsspektrum.
1...pH 6—7,3 4...pH 9,55
2... „ 8,4 5... „ 11—13
3... „ 9,0

Abb. 4. 1—4: Modellösung „I", pH 6,3...(1)
8,4...(2)
9,0...(3)
12,2...(4)
Aktomyosin, pH 6,3.....(5)

Histidin zusetzen kann[16]. Nach dem auf S. 820 und 821 Gesagten ergibt dann das Spektrum dieser Lösung einen Maßstab für die Zusammensetzung des Proteins: Kurve 1, Abb. 4. Man erkennt sogleich zweierlei:

1. Die Intensitäten der Maxima von Kurve 1, Abb. 3 und Kurve 1, Abb. 4 stimmen quantitativ miteinander überein, wodurch der spektrographisch ermittelte Tyrosin- bzw. Tryptophangehalt belegt wird[39].

2. Im kurzwelligeren Spektralgebiet, bereits ab 3700 mm^{-1}, tritt jedoch eine erhebliche Divergenz zwischen Protein- und Modellspektrum

sehr verdünnte KCl-Lösungen in Form von optisch klaren Filmen erhalten werden konnte (siehe Anm. 16, 21).

[39] Auch die chemische Analyse ergibt für ein analog dargestelltes Aktomyosin einen Tryptophangehalt von 1,3% [*H. H. Weber*, Naturwiss. **27**, 33 (1933)]; ein Tyrosinwert ist nicht publiziert.

auf; da die in Abb. 3 wiedergegebene Proteinkurve bereits exakt um die Intensität der ultravioletten Streustrahlung korrigiert ist, scheidet der *Tyndall*-Effekt als Erklärungsmöglichkeit aus.

Es kann ferner ein Einfluß der Peptidbindung nach dem auf S. 821 Gesagten für so beträchtliche Divergenzen nicht verantwortlich sein. Auf Grund der bis jetzt bekannten Zusammensetzung von Aktomyosin kommt eine zusätzliche absorbierende Aminosäure gleichfalls nicht in Betracht.

So gelangt man zu der Annahme, daß im Aktomyosin unter Umständen bereits a priori chromophore Diketopiperazinstrukturen, bzw. C=N-Chromophore anwesend sein könnten.

Zu einer Prüfung dieser zunächst als reine Arbeitshypothese anzusehenden Annahme ist allgemein zu sagen, daß es sich dabei in Anbetracht der Vielfalt der möglichen Bindungskombination naturgemäß stets um grobe Näherungsmethoden handeln kann. Das experimentelle Kriterium der vorstehenden hypothetischen Annahme gliedert sich in folgende Abschnitte: Behandlung des Aktomyosins mit Stoffen, die erfahrungsgemäß einen Abbau des Proteins unter Erhaltung der schließlich freigemachten Aminosäuren herbeiführen.

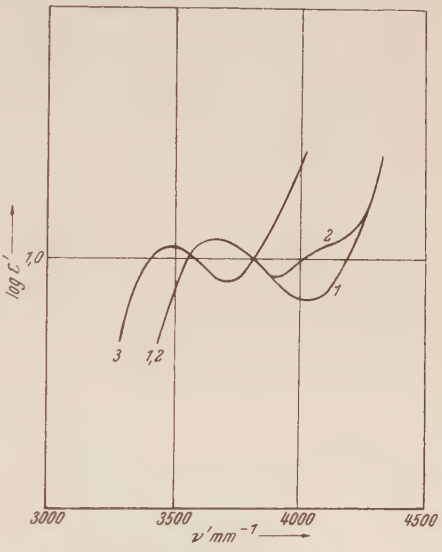


Abb. 5. Aktomyosin, 6h m. Pankreatin abgebaut, pH 7,8...(1)
„ 9,0...(2)
„ 13,0...(3)

Spektralaufnahme einer Modellösung „II", die die chromophoren Aminosäuren an Diketopiperazinringe gebunden enthält. Untersuchung der pH-Abhängigkeit des Modellspektrums II. Untersuchung über eine Beeinflußbarkeit der angenommenen Ringsysteme durch äußere mechanische Eingriffe.

Abbauversuche.

Versuche mit *E. Bürgermeister*[40] ergaben, daß die Absorptionsbande von Aktomyosin völlig unverändert bleibt, wenn das Protein mit 0,1 n HCl bei 18°, mit 50%iger Schwefelsäure bei etwa 40° und mit 10%iger NaOH 6 bis 8 Stunden lang gekocht wird. Spektrale Veränderungen, wie sie *Hicks* und *Holden*[41] bei der Säuredenaturierung von Serumeiweiß und Eialbumin beobachtet haben, können somit bei Aktomyosin nicht bestätigt werden.

[40] *E. Bürgermeister* und *E. Schauenstein*, Mh. Chem. **80**, 310 (1949).
[41] *C. S. Hicks* und *H. F. Holden*, Chem. Zbl. **1935 I**, 1893.

Setzt man jedoch Aktomyosin 4 bis 6 Stunden lang der Einwirkung von Pankreatin bei pH 7,8 und einer Temp. von 37° aus, so resultiert das Spektrum 1 der Abb. 5[42]. Bringt man die so behandelte Proteinlösung auf pH 9 und sodann auf pH 13, so erhält man die Spektren 2 und 3 der Abb. 5. Ein Vergleich mit den Absorptionsspektren der Modellösung I (Abb. 4) zeigt bereits bei oberflächlicher Betrachtung, daß die Einwirkung des Ferments das Proteinspektrum weitgehend dem Spektrum einer Lösung der freien Aminosäuren angenähert hat. Die Durchführung des Versuches bei verschiedenen pH-Werten erlaubt nun auch die Feststellung, daß beim Fermentabbau die Tyrosin- bzw. Tryptophanbande (als die im wesentlichen die Absorption bestimmenden Komponenten), sowie auch ihre charakteristische pH-Abhängigkeit keine Veränderungen erfahren haben. Dies berechtigt zu der Annahme, daß der fermentative Abbau die Eigenabsorption von Tyrosin und Tryptophan nicht beeinflußt bzw. daß die gemessenen Veränderungen im Proteinspektrum in der Tat ein Verschwinden der ursprünglich vorhandenen zusätzlichen Chromophore anzeigen. In diesem Zusammenhang ist zu sagen, daß *Holiday*[9] — leider ohne quantitative Daten mitzuteilen — darauf aufmerksam gemacht hat, daß spektrale Veränderungen beim Serumglobulin während des Fermentabbaues (vgl. Messungen von *Haurowitz* und *Astrup*[43]) auf eine Veränderung der Eigenabsorption von Tyrosin und Tryptophan zurückzuführen seien. In Anbetracht dessen hielten wir es für notwendig, einen Verdauungsversuch mit den freien Aminosäuren durchzuführen, der, wie die folgende Tabelle 7 zeigt, eindeutig ergab, daß die Absorption der aromatischen Aminosäuren durch die Einwirkung von Pankreatin *quantitativ unverändert* bleibt.

Tabelle 7. Konstanz der Lichtabsorption aromatischer Aminosäuren gegenüber Pankreatinbehandlung. Modellösung I, pH 7,7.

ν' mm^{-1}	Unmittelbar nach Zusatz von Pankreatin log ε'	6 Stunden bei 37° mit Pankreatin behandelt log ε'	
3450	0,50	0,55	Fehlergrenze:
3500	0,83	0,85	$\pm$ 0,03 in
3540	1,08 (max.)	1,08 (max.)	log ε'
3800	0,87	0,90	
3900	0,67	0,67	
4050	0,49 (min.)	0,46 (min.)	
4200	0,74	0,70	
4250	0,94	0,96	

Tabelle 8.

	pH 7,7	pH 9,0	pH 13
Prozent abgebaute Zusatzabsorption	50	70	80 (Mittelwerte)

[42] In die Vergleichsküvette wurde eine gleichkonzentrierte Pankreatinlösung von pH 7,8 gefüllt.

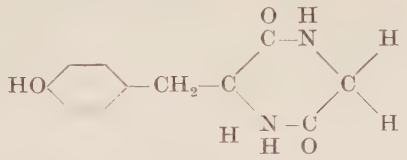
[43] *F. Haurowitz* und *T. Astrup*, Nature (London) **143**, 118 (1939).

Eine Auswertung der Kurven 1, 2, 3 der Abb. 5 zeigt, daß der Abbau im Mittel mehr als 60% der Zusatzabsorption erfaßt hat. Ein vollständiger fermentativer Abbau würde in vivo ohne Zweifel zu beobachten sein, ist aber in vitro grundsätzlich nie zu erwarten, worauf schon *Abderhalden*[17] aufmerksam gemacht hat. Nähmen wir aber an, daß der ganze Effekt nur auf eine Aufspaltung der normalen Peptidbindung zurückginge, so würde dies bedeuten, daß auch die bei pH 6 bis 7 beobachtete größte Differenz zwischen Protein- und Modellspektrum I dem Einfluß der Peptidbindung zuzuschreiben wäre; diese Differenz würde verringert, wenn man dem Aktomyosin ein höheres „Eigen-pH" als zirka 7 zuschreiben würde. Da aber hierfür Werte oberhalb 8,4 nicht in Frage kommen (vgl. Abb. 3, Kurven 1 und 2), so bleibt auch dann die Differenz so beträchtlich, daß sie durch den Einfluß der Peptidbindung (CO-Absorption) allein niemals erklärbar würde. Außerdem sprechen die durch mechanische Eingriffe bewirkten spektralen Veränderungen (S. 820) eindeutig gegen eine solche Auffassung.

Gegenstand weiterer Untersuchungen mußte es daher sein, die Art dieser Bindungen näher zu untersuchen.

Herstellung der Modellösung „II".

Stellt man sich eine Modellösung nun dadurch her, indem man zu einer Mischung der freien chromophoren Aminosäuren des Aktomyosins die Tyrosinkomponente, gebunden an einen Diketopiperazinring, zusetzt, so erhält man bei pH 7,3 ein Spektrum, das beim Vergleich mit dem Proteinspektrum bei diesem pH-Wert (Kurve 1, Abb. 3) zeigt, daß die diketopiperazinartige Bindung lediglich der Tyrosinkomponente als Glycyltyrosinanhydrid



noch nicht die Absorptionskurve des Aktomyosins ergibt. Da nun einerseits eine solche Bindung im Hinblick auf die Mannigfaltigkeit derartiger Bindungsmöglichkeiten in Eiweiß nur als sehr grobe modellmäßige Vereinfachung angesehen werden darf und anderseits über die Dissoziationsverhältnisse im Aktomyosinteilchen nichts Sicheres bekannt ist[44], erscheint die noch vorhandene Diskrepanz nicht so wesentlich, wie die Frage, wie sich die pH-Funktionen von Modellspektren II und Proteinspektrum zueinander verhalten.

Zunächst sei hier die pH-Abhängigkeit des Aktomyosinspektrums näher behandelt. Die Kurven der Abb. 3 zeigen, daß das Aktomyosin bei Änderungen des pH-Wertes im wesentlichen nur *drei typische Absorptionskurven* aufweist: Das flache Maximum bis pH zirka 7,3, den praktisch geradlinigen Kurventyp, der zwischen pH 8,4 bis gegen 10 im wesentlichen unverändert erhalten bleibt, und den alkalischen Typ mit bathochromer Verschiebung der Gesamt-

[44] *Frankenburger* schließt beispielsweise auf eine beträchtliche phenolische Dissoziation des in der Haut anwesenden Tyrosins, deren Ausmaß einem weitaus höheren pH-Wert als 7 entsprechen müßte (siehe Anm. 3).

bande. Demgegenüber zeigt die Modellösung I, wie Abb. 4 veranschaulicht, eine wesentlich differenzierte pH-Abhängigkeit ihres Absorptionsspektrums, in der die charakteristische pH-Funktion des Tyrosinchromophors, streng additiv überlagert von der Tryptophankomponente, charakteristisch zum Ausdruck kommt. Man entnimmt der Abb. 4 sofort, daß die drei Grundtypen der Aktomyosinabsorption in diesen Kurven überhaupt nicht auftreten.

Tabelle 9. pH-Abhängigkeit von Modellspektrum II.

pH	Aktomyosin			Modell „II“		
	$\Delta \log m$	ν'_{max}	ν'_{min}	ν'_{min}	ν'_{max}	$\Delta \log m$
7,3	0,14	3630	3980	4000	3630	0,35
8,4	0,05	3630	3900	4000	3630	0,16
8,6	0,03	3630	3900	3950	3630	0,14
9,0	0,03	3630	3900	3900	3630	0,04
11,0	0,03	3500	3700	3700	3500	0,04
13,0	0,03	3500	3700	3700	3500	0,04

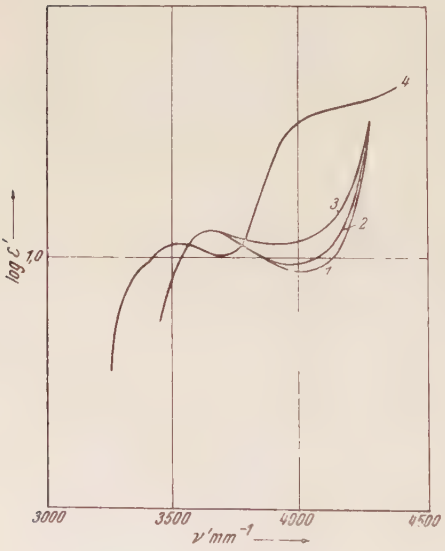
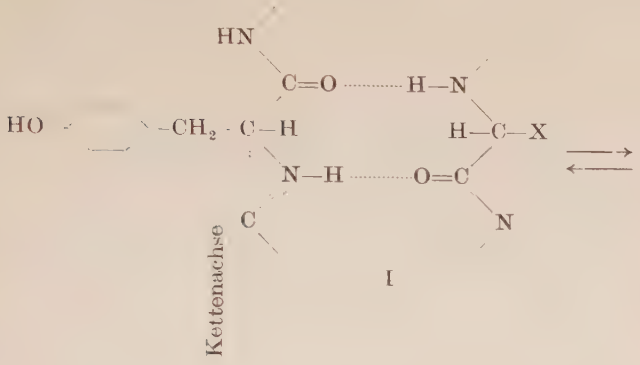


Abb. 6. Modellösung „II“.
pH 8,4.....(1)
„ 8,6.....(2)
„ 8,8 u. 9,0 ...(3)
„ 11—13.....(4)

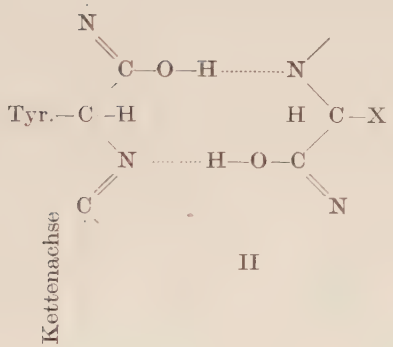
Ein grundsätzlich anderes Bild ergibt jedoch die pH-Abhängigkeit der Modellösung II, wie sie in Abb. 6 dargestellt ist. Hier sehen wir die drei Grundtypen der Aktomyosinabsorption bereits in guter Annäherung vertreten. Aufschlußreich ist auch der Vergleich von Kurve 4, Abb. 6, und 5, Abb. 3, der zeigt, daß die für das anhydridgebundene Tyrosin typische Bande bei 4000 mm^{-1} im Modellspektrum II merklich höher liegt als im Proteinspektrum. Man kann daher annehmen, daß im Aktomyosin nur ein Teil aller Tyrosinmoleküle an Ringstrukturen gebunden ist und die bei einer entsprechend zusammengesetzten Modellösung bei niedrigerem pH auftretende Differenz auf das Proteinspektrum durch ein drittes Absorptionsinkrement bei 4000 mm^{-1} auszugleichen sein wird. Dieses soll — zunächst als Arbeitshypothese — C=N-Chromophoren innerhalb der Peptidketten zugeschrieben werden.

Tabelle 10 führt in der letzten Spalte die bei der Alkalisierung von Aktomyosin (pH 7 auf 8,6) sich ergebende Differenzabsorption an, die bei 3950 mm^{-1} ein scharfes Maximum aufweist.

Zur weiteren Klarstellung der vorhin hypothetisch angenommenen Diketopiperazinstrukturen sei folgende Realisierungsmöglichkeit hiermit zur Diskussion gestellt:



I



II

Tabelle 10. Alkalisierungseffekt bei Aktomyosinlösung: pH 7,0 → 8,6.

ν' [mm^{-1}]	log ε' pH 7	log ε' pH 8,6	ε' pH 7	ε' pH 8,4	$\Delta\,\varepsilon'$
3670	1,08	1,08	12,0	12,0	0,0
3700	1,08	1,08	12,0	12,0	0,0
3800	1,03	1,08	10,7	12,0	1,3
3900	0,97	1,08	9,3	12,0	2,7
3950	0,95	1,08	8,9	12,0	**3,1**
4000	0,96	1,08	9,1	12,0	2,9
4050	1,01	1,11	10,2	12,9	2,7
4100	1,08	1,17	12,0	14,8	2,8
4150	1,20	1,26	15,8	18,2	2,4
4200	1,40	1,40	25,1	25,1	0,0

Hier würde II bezüglich der Stellung der C=N-Gruppen zum Tyrosinchromophor mit II, S. 826, durchaus vergleichbar sein.

Es würde sich also nicht um „echte" Diketopiperazinringe handeln, sondern um durch Wasserstoffbrücken zwischen den Peptidketten realisierte „Pseudo"-Diketopiperazinringe.

Für eine derartige Interpretation spricht vor allem der Umstand, daß das Vorliegen richtiger Diketopiperazine in Eiweißstoffen zu schwer zu vereinbarenden Widersprüchen mit den aktuellen Ergebnissen der röntgenographischen Strukturuntersuchung führen würde. Ferner spricht für eine derartige Deutung die gesicherte Anwesenheit von Wasserstoffbrücken in Faserproteinen, wobei hauptsächlich auf Spektraluntersuchungen im Ultrarot hinzuweisen ist[45]; außerdem das Verhalten des Aktomyosins gegenüber Säuren und Basen (vgl. S. 831), das mit den chemischen Eigenschaften echter Dioxopiperazine nicht in Einklang steht.

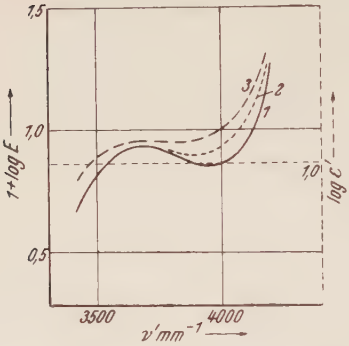


Abb. 7. Spektrum von Aktomyosinfilmen, in Wasser gequollen:
1: ungedehnt;
2: 2% gedehnt;
3: > 5% gedehnt.

Die Kurvenschar der Abb. 3 zeigt, daß die Lichtabsorption von Aktomyosin wesentlich unempfindlicher gegen pH-Änderungen ist, als das Spektrum der Modellösung I. Möglicherweise hängt diese mit der den Eiweißkörpern eigenen Pufferwirkung insofern auch zusammen, als die Enolisierung der Bindungssysteme eine beträchtliche Alkalität des Mediums zu kompensieren vermag.

Einflüsse mechanischer Eingriffe auf die Absorption.

Wird ein bis zur Volumkonstanz bei Zimmertemperatur in destilliertem Wasser gequollener Aktomyosinfilm im Quellungsmittel gedehnt, so tritt im Absorptionsspektrum der in Abb. 7 dargestellte Effekt auf: Etwa innerhalb der ersten 10 Dehnungsprozente verändert sich die Kurve in gleicher Weise, wie wenn man bei ungedehnten gequollenen Filmen den pH-Wert des Quellungsmittels von zirka 7,3 auf 8,4 erhöht, oder wie wenn man die gleiche pH-Erhöhung an einer Lösung von Aktomyosin in Phosphatpuffer vornimmt. Tabelle II ergibt die Differenzabsorptionskurve zwischen ungedehnten und gedehnten Aktomyosinfilmen mit dem charakteristischen Maximum bei zirka 4000 mm $^{-1}$. Während aber der durch die pH-Änderung bewirkte spektrale Effekt erwartungsgemäß exakt reversibel ist, zeigte es sich, daß die durch die schwache Dehnung hervorgerufene Veränderung des Absorptionsspektrums gegen eine Erniedrigung des pH-Wertes bis auf Werte von 1 bis 2 vollständig unempfindlich ist.

Nachdem im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, daß die Absorptionsänderung des Aktomyosins bei einer Alkalisierung auf das Entstehen einer Enolform von diketopiperazinartigen Ringen unter Ausbildung chromo-

[45] *A. M. Buswell, W. H. Rodebush* und *M. F. Roy*, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2444 (1938).

phorer $\diagdown C{=}N$-Bindungen schließen läßt, legt der oben erwähnte Dehnungseffekt die Annahme nahe, daß auch bei einer Dehnung ein analoger Vorgang stattfinden müsse.

Tabelle 11. Dehnungseffekt bei Aktomyosinfilmen pH 6 bis 7, in Wasser gequollen.

ν' mm^{-1}	log ε'unged	log ε'ged	ε'unged	ε'ged	$\Delta\varepsilon'$
3700	1,08	1,09	12,0	12,3	0
3800	1,05	1,09	11,2	12,3	1,1
3900	1,00	1,09	10,0	12,3	2,3
3950	0,99	1,12	9,8	13,2	3,4
4000	1,00	1,14	10,0	13,8	3,8
4050	1,03	1,19	10,7	15,5	4,8
4100	1,09	1,24	12,0	17,4	5,4
4150	1,16	1,34	14,5	21,9	7,4
4200	1,40	1,43	25,1	26,9	1,8
4220	1,54	1,54	34,7	34,7	0

Mißt man nun das Volumen gequollener Filme während der Dehnung, so ergeben sich die Kurven der Abb. 8, die erkennen lassen, daß das auf das

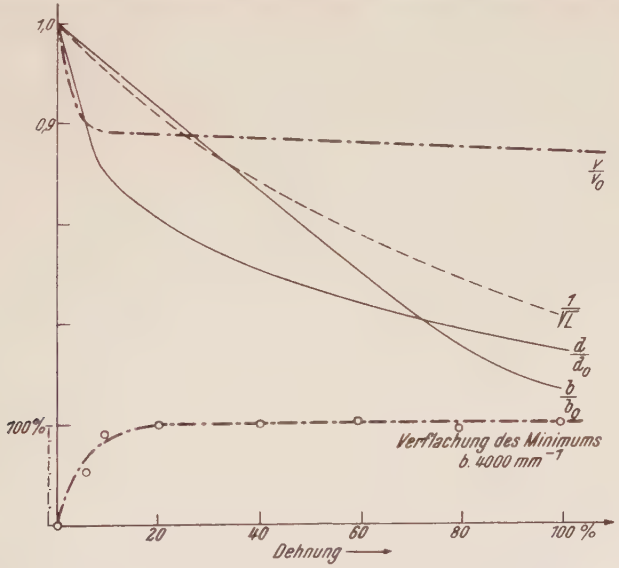


Abb. 8. Änderung der Breite, Dicke, des Volumens und Absorptionsspektrums in Wasser gequollener Myosinfilme bei Dehnung.

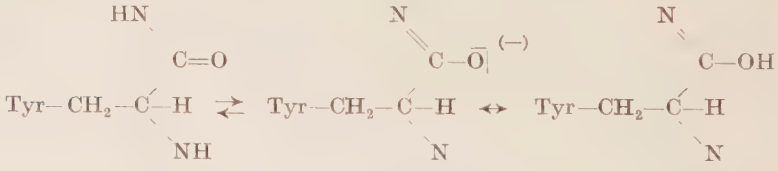
Ausgangsvolumen V_0 bezogene Volumen V/V_0 genau in jenem Bereich geringer Dehnung sprunghaft abnimmt, in dem das Spektrum die Verflachung zeigt. Wie die Längen-, Breiten- und Dickenmessungen ergaben, erfolgt der Volumseffekt praktisch ausschließlich auf Grund einer sprung-

haften Abnahme der relativen Filmdicke D/D_0, die sich ab $\sim 10\%$ Dehnung nach den Gesetzen der isotropen Dehnung (also nach $1/\sqrt{L}$) ändert und von $\sim 60\%$ ab gegen einen konstanten Endwert konvergiert, das heißt also, daß die Dehnung schließlich anisotrop wird. In diesem Stadium darf dann angenommen werden, daß sich die Teilchen im wesentlichen nur mehr in der Filmebene gegeneinander verschieben und die Filmlänge nur mehr auf Kosten der Breite zunimmt. Nun sinkt beim Eintrocknen der ursprünglich in Wasser gefällten, hochgequollenen Filme die Dicke um etwa das Zwanzigfache, während die Länge und Breite sich nur unwesentlich verändern. Quillt man solche Filme nun neuerlich in destilliertem Wasser, so werden folgende Quellungsfaktoren gemessen:

$$f_d \cong 2{,}85,$$
$$f_b \cong 1{,}10,$$
$$f_e \sim 1{,}05.$$

Dementsprechend ist bei neuerlich gequollenen Präparaten damit zu rechnen, daß die mittlere Teilchenentfernung normal zur Filmebene erheblich geringer sein muß, als parallel zu dieser. Tritt beim Dehnen eine Wechselwirkung zwischen den Fadenmizellen auf, so muß sich eine solche in erster Linie in Dickenänderungen bemerkbar machen, wie es auch bei unseren Versuchen tatsächlich der Fall ist.

Fassen wir kurz zusammen, so erkennen wir, daß im Anfangsstadium der Dehnung gequollener Aktomyosinfilme unter sprunghafter Dicken- (bzw. Volums-) Abnahme zweifellos eine dichtere Packung der Fadenmizelle erfolgt und daß dieser Vorgang spektral die gleiche Veränderung bewirkt wie eine Alkalisierung des Proteins, das heißt außer einer Verstärkung der phenolischen Tyrosindissoziation die folgende Enolisierung der intermolekularen Bindungen



unter Ausbildung von $\diagdown C - N\text{-}$Chromophoren auf der Grundlage primär vorhandener Wasserstoffbrücken.

Es ist bemerkenswert, daß eine so geringfügige Dehnung, die sicher nur unbedeutende Lageverschiebungen der Fadenmizelle bewirken wird, einen Effekt erzielt, der das gleiche Ausmaß erreicht wie eine homogene Durchdringung des Proteins mit einer alkalischen Flüssigkeit. Das Problem läuft also darauf hinaus, zu entscheiden, ob es möglich erscheint, daß die bei den geringen Verschiebungen der Fadenmoleküle sehr kleine Anzahl realisierter zusätzlicher intermizellarer Berührungen eine Wirkung

auf das gesamte Eiweißgefüge ausüben kann. Gerade dies aber wird von der *Wirtz*schen Theorie[46] gefordert, die besagt, daß ein an einer Stelle einer Peptidkette erfolgender „Treffer" (negative Aufladung einer peptidischen CO-Gruppe) eine Energiefortleitung über ganze Systeme von Ketten hinweg unter Ausbildung von $\diagdown C{=}N$-Bindungen in den Ketten bewirken kann. (Vgl. auch die Ausführungen von *O. Schmidt*[47].)

In vollem Einklang damit stehen Leitfähigkeitsmessungen an ungedehnten und gedehnten gequollenen Aktomyosinfilmen, die ergaben, daß die elektrische Leitfähigkeit solcher Filme gerade innerhalb des Dehnungsbereiches des Volumsdefektes sprunghaft zunimmt[48].

Es erschien ferner von Interesse zu untersuchen, inwieferne der spektrale Dehnungseffekt durch das Trocknen der gedehnten Filme beeinflußt werden kann. Es zeigte sich dabei, daß die an vier verschiedenen Präparaten gemessene Kurvenverflachung beim Trocknen der Präparate in einem erheblichen Ausmaß (zirka um 80%) zurückgeht. Auch diese Feststellung stützt die dargelegte Ansicht, daß der Effekt auf Bindungen zwischen den Ketten zurückgeht: bei Austritt des elektrolytisch leitenden Quellungsmittels aus den intermizellaren Räumen wird auch an den „Trefferstellen" das Proton der genäherten Amidgruppe vom Stickstoff stärker angezogen werden und damit die Umlagerung von Form II in I (vgl. S. 835) vor sich gehen, was durch die Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration, wie erwähnt, nicht erreicht werden kann.

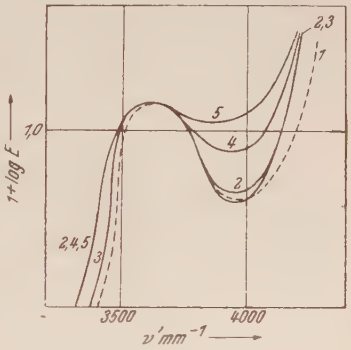


Abb. 9.
1: l-Tyrosin, pH = 8,4;
2: Seidenfibroinfilm, nativ;
3: „ , gewalzt;
4: „ , gewalzt-gedehnt;
5: Kokonfaden.

Beim Seidenfibroin liegen in Anbetracht der einzigen selektiv absorbierenden Aminosäure die Verhältnisse wesentlich einfacher: entnimmt man der spinnreifen Raupe den nativen Spinnschlauch und legt ihn einige Min. in 2%ige Essigsäure (auch Alkohol kann verwendet werden), so wird der Inhalt der Drüse dehnbar[49] und kann durch gleichzeitiges Walzen und Dehnen in stark doppelbrechende Folien von zirka 4 μ Dicke verwandelt werden (dabei ist nach der Essigsäurebehandlung die

[46] *K. Wirtz*, Z. Naturforsch. **II b**, 314 (1947).
[47] *O. Schmidt*, Naturwiss. **30**, 644 (1942).
[48] *E. Schauenstein* und *E. Treiber*, J. makrom. Chem. **4**, 92 (1949).
[49] *O. Kratky* und *S. Kuryama*, Z. physik. Chem., Abt. B **11**, 363 (1931).

karotinhaltige Hülle zu entfernen). Die Essigsäurebehandlung ändert auch bei langer Dauer das Spektrum von nativem Fibroin nur sehr geringfügig, obgleich die Säure ein pH von sicher < 3 besitzt und — wie die durch sie bewirkte Dehnbarkeit zeigt — sicher in beträchtlichem Ausmaß das Protein durchsetzt. Trotzdem entspricht das Spektrum nur einer pH-Erniedrigung von zirka 0,2 pH. Es wäre denkbar, diese Erscheinung mit einem Einbau der Tyrosinmoleküle in den kristallinen Anteil des Proteins in Zusammenhang zu bringen. Bloßes Walzen bringt das pH im Film wieder auf 8,4, wobei vermutlich die eingedrungene Säure wieder ausgepreßt wird. Auch die meisten der gewalzt-gedehnten Filmpräparate zeigen das diesem pH-Wert entsprechende Absorptionsspektrum. Es finden sich aber auch, in geringer Anzahl, Filme mit Spektren, wie sie beispielsweise die Kurve 4 der Abb. 9 wiedergibt. Die folgende Übersicht orientiert über das Ausmaß der beobachteten spektralen Veränderungen[10].

Tabelle 12.

Seidenfibroin, gewalzt-gedehnt	Extinktionserhöhung in $\log m$ bei 4050 mm^{-1}	
Präparat I	0,16	Fehlergrenze:
„ II . . .	0,06	$\pm$ 0,03 in $\log m$
„ III . .	0,07	
„ IV . .	0,12	
„ V . . .	0,15	

In bemerkenswerter Analogie zu dem sonst jedenfalls grundsätzlich anders gearteten Muskelprotein konnten wir also auch beim Protein der Seide eine durch mechanische Eingriffe hervorgerufene Hebung des Absorptionsminimums im Gebiete von 4000 mm^{-1} feststellen (Tabelle 13).

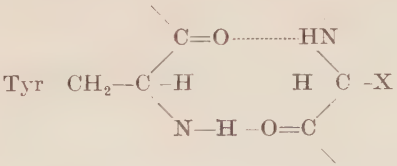
Tabelle 13. Dehnungseffekt bei Seidenfibroin, pH 8,4 (Präparat V der Tabelle 12).

ν' mm^{-1}	Nativ $(1 + \log E)$	Gew. ged. $(1 + \log E)$	Nativ $E \cdot 10$	Gew. ged. $E \cdot 10$	$\Delta(E \cdot 10)$
3600	1,12	1,12	13,2	13,2	0
3650	1,10	1,10	12,6	12,6	0
3700	1,06	1,08	11,5	12,0	0
3800	0,95	1,02	8,9	10,5	1,6
3900	0,86	0,98	7,3	9,6	2,3
3950	0,84	0,97	6,9	9,3	2,4
4000	0,85	0,99	7,1	9,8	2,7
4050	0,90	1,05	7,9	11,2	3,3
4100	1,02	1,14	10,5	13,8	3,3
4150	1,27	1,30	18,6	20,0	1,4
4170	1,38	1,38	24,0	24,0	0

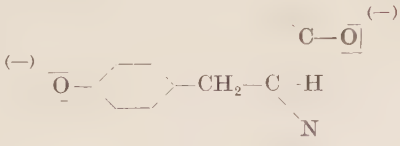
Vergleicht man die so erhaltenen Absorptionskurven mit den Spektren der verschiedenen Dissoziationsstufen des Tyrosins (Abb. 1), so ergibt sich eindeutig, daß die eingetretene spektrale Veränderung sicherlich nicht mit einer Änderung des phenolischen Dissoziationszustandes der im Fibroin enthaltenen Tyrosinmoleküle erklärt werden kann.

Der bei den erwähnten Präparaten gemessene flachere Kurvenverlauf ergibt vielmehr eine Überlagerung durch eine im Gebiete von etwa 4000 mm^{-1} zusätzlich auftretende Absorption.

Nun scheint es nach den bisherigen Ergebnissen naheliegend, anzunehmen, daß bei einem bestimmten Verhältnis von Dehnungszug und Walzdruck die gestreckten Peptidketten so zueinander zu liegen kommen, daß sich Wasserstoffbrücken zwischen ihnen ausbilden können, die im nativen Stadium nicht vorhanden waren. Die Existenz solcher Wasserstoffbindungen in orientierten Seidenpräparaten wurde unter anderem schon von *Coleman* und *Howitt*[50], *Brill*[51] und anderen auf Grund röntgenographischer Messungen des Kettenabstandes wahrscheinlich gemacht. Befindet sich an dem zwischen zwei solchen Brücken befindlichen aliphatischen Kohlenstoffatom nun ein Tyrosinrest, so ist, wie auf S. 835 u. f. dargestellt, zu erwarten, daß der hierdurch gebildete Pseudo-Diketopiperazinring:



die Absorption dieses Tyrosinteilchens wiederum analog wie etwa im Glycyltyrosinanhydrid beeinflußt. Da nun aber im Seidenfibroin, wie auf S. 828 näher begründet wurde, ein pH von zirka 8,4 die Lage sämtlicher Dissoziationsgleichgewichte beherrscht, wird der Ladungszustand im Protein mehr gegen die Form

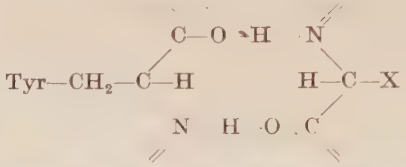


verschoben sein. Dieser Zustand stellt sicher die optimale Bedingung für die Ausbildung der Brückensysteme nach

---

[50] *D. Coleman* und *F. O. Howitt*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **190**, 145 (1947).

[51] *R. Brill*, Naturwiss. **29**, 220 (1941).



dar, womit bei vollständiger Beteiligung aller Tyrosinchromophore das Spektrum des Glycyltyrosinanhydrids bei pH 8,4 (Kurve 3, Abb. 2) zuzüglich der durch die C=N-Gruppen verursachten zusätzlichen Bande bei etwa 4000 mm^{-1} zu erwarten wäre. Das Kurvenbeispiel 2 der Abb. 9 zeigt, daß dies nicht der Fall ist; die gemessenen Kurven können vielmehr durch eine teilweise Überlagerung der Kurven von Seidenfibroin bei pH 8,4 und einer Bande bei 4000 ν' erhalten werden.

Sicher wird bei der Ausbildung der C=N-Bindungen wieder ein Teil der Tyrosinreste die anhydridartige Ringbindung eingehen, doch kann der Bruchteil nicht erheblich sein (vgl. Abb. 11b). Die Kurven der Abb. 9 können daher in guter Näherung durch Überlagerung der Kurve 2, Abb. 9 oder Abb. 11b mit einer zusätzlichen Bande bei 4000 mm^{-1} erhalten werden.

Lichtabsorption von Eiweißstoffen II.

(UV.-Absorption im polarisierten Licht; Tyndall-Schwächung im UV.)

Von

E. Schauenstein.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. Mai 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1949.)

Am Schluß von I wurde dargelegt, daß eine bei gewalzt-gedehnten Präparaten von Seidenfibroin im Gebiete von 4000 mm^{-1} auftretende zusätzliche Absorption am befriedigendsten durch die Ausbildung von C=N-Bindungen innerhalb der achsenparallel orientierten Peptidketten erklärt werden kann. Zur Stützung dieser Annahme müßte nun natürlich vor allem der experimentelle Beweis dafür erbracht werden, daß die an entsprechend gewalzt-gedehnten Präparaten beobachteten Extinktionserhöhungen im Gebiete von 4000 mm^{-1} tatsächlich einer echten π-Bindung angehören. Eine Betrachtung des Schemas I, S. 835[1], ergibt als wesentlichstes Kriterium den charakteristischen Winkel der C=N-Chromophore zur Achse der gestreckten Polypeptidketten, die im großen und ganzen mit der Dehnungsrichtung und Löschungsrichtung zwischen gekreuzten Nikols zusammenfallend angenommen werden darf.

Es lag nun nahe, die von *Scheibe*[2] in grundlegenden Arbeiten untersuchte Richtungsabhängigkeit der UV.-Absorption ebener Chromophore zu einer Prüfung der hier aufgeworfenen Frage heranzuziehen. Nun ist die C=N-Bindung nicht als ebener, sondern als linearer Chromophor vorzustellen. Es erschien somit notwendig, vorerst im Modellversuch zu untersuchen, wie sich solche Resonatoren im polarisierten Licht verhalten, bevor man die Ergebnisse von Polarisationsmessungen an orien-

[1] Zitate aus der vorausgehenden Arbeit I werden mit „I, Seitenzahl" gegeben.

[2] *G. Scheibe, St. Hartwig* und *R. Müller*, Z. Elektrochem. 49, 372 (1943).

tierten Präparaten von Seidenfibroin im Hinblick auf strukturelle Gesichtspunkte diskutiert. Hierfür erwies sich der CO-Chromophor aus zweierlei Gründen am geeignetsten:

1. Die CO-Gruppe verhält sich bezüglich ihrer Ultraviolettabsorption sehr ähnlich der C=N-Gruppe, wie aus den im folgenden zitierten Messungen sicher hervorgeht: Nach Untersuchungen von *Meisenheimer* und *Dorner*[3] zeigt das Benzophenonimid die Bande des Benzophenons; außerdem besitzen alkalische Lösungen von Oximen $\left(\text{C=N—O}^{(-)}\right)$ sowie deren Stickstoffäther $\left(\text{C=N—R}\right)$ mehr oder weniger ausgeprägte Maxima im Gebiete der CO-Bande. Auch *Burawoy*[4] hat auf die Parallelität zwischen C=N und C=O hingewiesen.

2. Substanzen mit CO-Gruppen vereinigen eher die entscheidenden Voraussetzungen für einen solchen Versuch, nämlich eine gute Kristallisationsfähigkeit und röntgenographisch ermittelte Struktur.

Als günstigster Modellkörper erschien das p-Benzochinon, von dem schon *Scheibe*[2] erwähnt hat, daß die O=C . . . C=O-Achse nur in einer Richtung Licht absorbieren könne. Das Absorptionsspektrum von Benzochinon zeigt eine vom anschließenden aromatischen Bandensystem scharf abgesetzte CO-Vorbande bei 2250 mm^{-1}, die die Grundannahme rechtfertigt, daß im Gebiete unterhalb dieser Wellenzahl ausschließlich die Carbonylgruppe an der Absorption beteiligt ist. Nach den röntgenographischen Angaben von *Robertson*[5] liegen die Benzolebenen in der 201-Ebene des monoklin-holoedrischen Elementarkörpers derart, daß die O=C . . . C=O-Achsen miteinander einen Winkel von 79° einschließen.

Zur Aufnahme wurden daher entsprechend große, 35 bis 80 μ dicke Einkristalle aus p-Benzochinon so vor dem Spektrographenspalt justiert, daß die $20\bar{1}$-Ebene parallel zur Ebene des senkrecht schwingenden Vektors zu liegen kam[6].

Das hier in der Hauptsache interessierende CO-Maximum erlaubt infolge seiner langwelligen Absorptionslage die Verwendung eines normalen *Nikol*schen Doppelprismas als Polarisator, das, auf einem Teilkreis befestigt, unmittelbar vor dem sauber ausgeblendeten Präparat in der optischen Achse des Spektrographen justiert wurde. Das jeweils nötige Vergleichsspektrum, das hier außerdem den besonders wichtigen Zweck der Kompensation der „Eigenpolarisation" der Spektrographenoptik erfüllte, wurde nach Entfernung des Präparats bei sonst völlig unverändertem optischem System im Anschluß an die Absorptionsserie aufgenommen. Nun konnte bei beliebigen Winkeln zwischen Schwingungsrichtung des Vektors und

[3] *J. Meisenheimer* und *O. Dorner*, Liebigs Ann. Chem. **502**, 156 (1933).
[4] *A. Burawoy*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3164 (1930).
[5] *J. M. Robertson*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **150**, 106 (1935).
[6] Versuche mit *J. O. Fixl.*

CO-Achse die Absorptionsbande des Kristalls ausgemessen werden. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle niedergelegt.

Tabelle 1. Richtungsabhängigkeit der Lichtabsorption in kristallinem p-Benzochinon ($\nu' = 2260\ \mathrm{mm}^{-1}$).

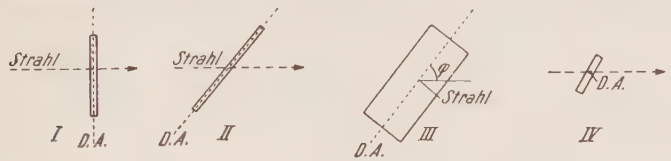
φ	0°	15°	30°	45°	50°	70°	90°
m	490	440	270	200	160	105	90

Das Spektrum zeigt die ausgeprägte Struktur der CO-Bande und deren größte Intensität bei paralleler Schwingung des Vektors zur CO-Achse, während unter 90° zu dieser lediglich eine verwaschene Andeutung eines Bandes beobachtet werden kann; die Absorptionsintensitäten in den beiden Schwingungsrichtungen unterscheiden sich um rund das Fünffache im Extinktionsmodul m. Auch die linearen Chromophore, wie die CO-Gruppe, zeigen, ganz im Einklang mit den Mitteilungen *Scheibe*s, eine starke Richtungsabhängigkeit der Lichtabsorption, wobei der Anisotropieeffekt etwa die Hälfte des bei Benzol gemessenen Wertes beträgt. Von besonderem theoretischem Interesse ist es, auch die Winkelfunktion der Absorption zu ermitteln. Die erhaltene Kurve läßt sich auch rechnerisch wiedergeben und spricht für die Annahme, daß „lineare" Chromophore (C=O) praktisch nur in zwei aufeinander normalen, aber in einer Ebene liegenden Richtungen angeregt werden. Die Extinktionen in beiden Richtungen unterscheiden sich etwa um das 4- bis 5fache, wobei die Bindungsachse die Richtung der größten Extinktion darstellt. Eine ausführliche experimentelle und theoretische Behandlung des hier aufgeworfenen Problems steht noch aus und wird demnächst gemeinsam mit *J. O. Fixl* veröffentlicht werden.

Die Winkelfunktion zeigt, daß die Absorptionsintensität linearer Chromophore nur in einem recht eng begrenzten Winkelbereich von zirka $\mp$ 15° keinen erheblichen Abfall zeigt, unter 45° aber nur mehr $\sim 40\%$ ihres Maximalwertes besitzt.

Nun wurden mit der von *Scheibe*[2] entwickelten Polarisationsanordnung Seidenfibroinfilme, die in ihrem flachen Absorptionsband das Auftreten des Zusatzchromophors erkennen ließen, in verschiedenen Richtungen spektrographiert.

Im einzelnen wurden die Präparate folgendermaßen durchstrahlt:



D. A. = Dehnungsachse.

Dabei zeigten sich grundsätzlich zwei Polarisationseffekte[7], und zwar:

1. Das durch Auftreten einer zusätzlichen Absorption im Gebiete von 4000 mm^{-1} hervorgerufene flache Absorptionsband konnte *lediglich bei Stellung III* beobachtet werden (Abb. 2), während bei den Stellungen I, II und IV das normale Fibroinspektrum (vgl. etwa Abb. 2) auftrat. Im einzelnen wurde der Grad der Flachheit der Kurve (als Maß für die Intensität der Zusatzabsorption) in Abhängigkeit von einer Drehung des nach III justierten Präparats um einen Winkel φ (Schwingungsrichtung gegen Horizontale) ermittelt und in Abb. 1 gegen diesen Drehungswinkel graphisch aufgetragen (Tabelle 2).

Tabelle 2. Relative Intensität J der Zusatzabsorption in Stellung III als $f(\varphi)$.

φ	45°	50	54	63	75	90
J	1	1	1	0,88	0,37	0,15

Man entnimmt der Abb. 1, daß die zusätzliche Absorption maximal nur in einem Winkelbereich von etwa 40° zur Dehnungsachse, bei $\varphi = 0°$ (bzw. 90°) aber nicht mehr meßbar auftritt. Dieser charakteristische Intensitätsverlauf zeigt, daß die Zusatzabsorption unter Verwendung von polarisiertem Licht tatsächlich von der reinen Tyrosinabsorption zu trennen ist und aller Wahrscheinlichkeit nach einer π-Bindung angehört, die bei entsprechend gewalztgedehnten Fibroinfilmen unter einem Winkel von etwa 40° symmetrisch zur Dehnungsachse liegen muß, wobei eine Rotation um diese — abgesehen von unbedeutenden Schwankungen — nicht anzunehmen ist.

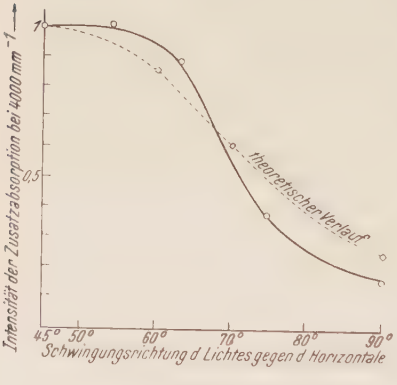


Abb. 1.

Von besonderer Bedeutung erscheinen in diesem Zusammenhang die Untersuchungen von *Bath* und *Ellis*[8], die bei orientierten Fäden von Seidenfibroin auf Grund der Messung der CO-Bande in linear polarisiertem Infrarot feststellen konnten, daß in derartigen Präparaten die CO-Gruppen in einer Ebene *normal zu der Faserachse* liegen. Nach den in I, S. 841 u. f. entwickelten Vorstellungen über die Zuordnung des richtungsabhängigen Absorptionsinkrementes ist nun zu

[7] *E. Schauenstein, J. Firl* und *O. Kratky*, Mh. Chem. **80**, 143 (1949).
[8] *J. D. Bath* und *J. W. Ellis*, J. physic. Chem. **45**, 204 (1941).

schließen, daß es sich hierbei aller Wahrscheinlichkeit nach in der Tat um die in der Theorie von *Wirtz* geforderten, bei Ausbildung von Wasserstoffbrücken auftretenden C=N-Bindungen handeln wird. Die Tatsache, daß die auf Grund der bisherigen Versuche diesen Bindungen zugeordnete zusätzliche Absorption bei zur Dehnungsachse parallel schwingendem Lichtvektor kaum mehr meßbar ist, erklärt sich daraus, daß diese Bindungen als lineare Chromophore unter 45° eben nur mehr $\sim 40\%$ ihrer Maximalabsorption zeigen. Dieser Absorptionsbetrag liegt aber in Anbetracht der starken Absorption der aromatischen Aminosäure bereits innerhalb der Fehlergrenze der Messung.

2. Bei den Stellungen I, II und IV resultiert das normale Tyrosinmaximum, wobei aber, wie Abb. 2 zeigt, die normal zueinander schwingenden Vektoren verschieden stark absorbiert werden. Die Abb. läßt erkennen, daß der parallel zur Dehnungsachse schwingende Lichtstrahl um mehr als 0,1 in log m stärker absorbiert wird, als der normal dazu schwingende. Allgemein läßt dies eine orientierte Lage der Benzolebenen der in die Peptidketten eingebauten Tyrosinmoleküle erkennen. Für eine Diskussion dieses zweiten Polarisationseffektes sind folgende Gesichtspunkte maßgeblich: Der unter 1 geschilderte Effekt läßt erkennen, daß die C=N-Bindungen im wesentlichen (innerhalb eines Winkelbereiches von etwa 30°) als in einer *Ebene*, nämlich der Filmebene, liegend angenommen werden dürfen. Daraus folgt, daß auch für die Benzolebenen der Tyrosinmoleküle keine rotationssymmetrische Lage, sondern eine Variation der Lagen in etwa dem gleichen Winkelbereich um die Dehnungsachse erwartet werden muß.

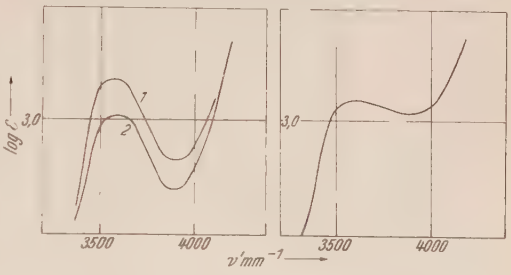


Abb. 2 a.
1: Vektor ∣ Faserachse
2: „ ⊥ „

Abb. 2 b.
Vektoren ± 45° zur Faserachse.

Das Ausmaß des Anisotropieeffektes beträgt etwa ein Zehntel des für den Benzolchromophor zu erwartenden Effektes im Falle vollständiger, zu den Schwingungsebenen paralleler Orientierung. Im Hinblick auf die Unsicherheit näherer Aussagen über die freie Drehbarkeit der Tyrosinebenen im Eiweißmolekül erscheint eine rechnerische Auswertung des beobachteten Anisotropieeffektes mit dem Ziel der Angabe eines bestimmten Winkels derzeit doch noch zu gewagt.

Mit Sicherheit läßt sich daher der unter 2 geschilderte Effekt zunächst nur dahingehend deuten, daß bei in ganz bestimmter Art gewalzt-gedehnten Seidenfibroinfilmen die Benzolebenen der peptidgebundenen

Tyrosinmoleküle nicht mehr wie ursprünglich völlig regellose Lagen besitzen, sondern ebenfalls mitorientiert werden. Dabei tritt sicher kein Einschwenken in die Walzebene, noch eine zur Schwingungsebene eines der beiden senkrecht zueinander schwingenden Lichtvektoren vollständig parallele Orientierung ein; es ist vielmehr mit einer Schrägstellung der Tyrosinebenen zur Dehnungsachse zu rechnen, die, wie Abb. 3 veranschaulicht, sterisch auch tatsächlich möglich ist und im äußersten Falle etwa 40° zur Dehnungsachse betragen kann.

Bemerkenswert ist, daß eine meßbare Orientierung der Tyrosinebenen nur dann beobachtet werden konnte, wenn das untersuchte Präparat die flache Absorptionskurve, das heißt das *Auftreten der zusätzlichen Absorption im Gebiete von 4000 mm^{-1}* erkennen läßt. Ein kausaler Zusammenhang zwischen den beiden Effekten, der fraglos bestehen wird, kann nach dem derzeitigen Stand der Untersuchungen noch nicht plausibel gemacht werden. —

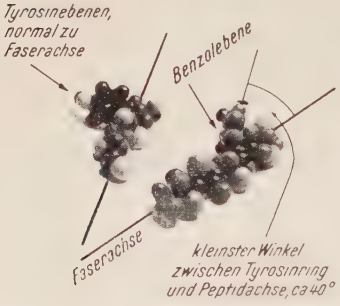


Abb. 3.

Aus den mitgeteilten Ergebnissen geht aber jedenfalls hervor, daß der Begriff „höhere Orientierung" beim Seidenfibroin differenzierter ist, als bisher angenommen wurde, indem höher orientierte Zustände mit und ohne Ausbildung zusätzlich absorbierender π-Bindungen in den Peptidketten mit orientierten Tyrosinmolekülen realisierbar sind. Eine röntgenographische Unterscheidung beider Orientierungszustände erscheint nach den bisherigen Versuchen noch nicht eindeutig möglich. Die Messung der Doppelbrechung an Filmen beider Orientierungstypen ergab, daß die am stärksten gedehnten Walzpräparate mit den höchsten Doppelbrechungswerten von 7×10^{-3} bis 1×10^{-2} niemals eine Zusatzabsorption bzw. einen Orientierungseffekt der Tyrosinchromophore erkennen ließen, sondern daß nur Filme mit geringeren Doppelbrechungswerten von im Mittel 3×10^{-3} die Effekte zeigen. Besonders hohe Dehnungskräfte bzw. Walzdrucke sind demnach zur Einstellung dieses Zustandes nicht notwendig. Es erscheint daher von besonderem Interesse zu untersuchen, welchem Zustand der von der Raupe gesponnene Seidenfaden angehört. Selbstverständlich stößt eine spektrographische Aufnahme eines nur wenige μ dicken Kokonfadens auf erhebliche methodische Schwierigkeiten. Trotzdem gelang es in Versuchen mit *J. Fixl*, eine solche Aufnahme herzustellen, an die natürlich nicht die gleichen Anforderungen bezüglich Meßgenauigkeit gestellt werden dürfen, wie an normale Spektrogramme. Die Kurve 5 der Abb. 9 in I zeigt ein solches Spektrum, aus dem hervorgeht, daß auch im natürlichen Seiden-

faden die Zusatzabsorption, und zwar in viel stärkerem Ausmaß auftritt als in den künstlich orientierten Filmpräparaten. Dies bedeutet, daß jedenfalls beim Spinnen des Kokonfadens durch ein vielseitiges Abgleiten der Ketten aneinander (vgl. *Brill*[9]) ein Maximum an Wasserstoffbrücken ausgebildet wird, zu dessen Erreichung, wie aus dem Vorhergehenden folgt, nicht die Größe der auf das Protein ausgeübten mechanischen Kräfte, sondern die Art ihres Angreifens maßgebend ist.

Auch an höchstgedehnten (bis zu 400 Dehnungsprozent) Myosinfilmen wurden ultraviolette Polarisationsmessungen mit *E. Bürgermeister* ausgeführt. Es konnten bei diesen Präparaten jedoch keinerlei meßbare Anisotropieeffekte, weder der Tyrosin- bzw. Tryptophanebenen, noch der zusätzlichen Absorption gefunden werden. Das Fehlen einer experimentell sicher nachweisbaren, bevorzugten Absorptionsrichtung des Zusatzchromophors kann man damit erklären, daß diese Filme keiner Walzung unterworfen werden können, womit auch die Voraussetzung für ein Einschwenken der C=N-Bindungen in die Filmebene in diesem Falle nicht gegeben erscheint. In solchen Myosinfilmen sind daher die C=N-Bindungen der Peptidketten rotationssymmetrisch unter etwa 40° zur Dehnungsachse geneigt anzunehmen, wodurch Anisotropieeffekte nicht mehr sicher meßbar werden dürften. Das Fehlen einer Anisotropie der aromatischen Aminosäuren deutet auf die ohne Zweifel erheblich kompliziertere Struktur des Aktomyosinteilchens, auf die schon *Szent-Györgyi*[10] in seiner Theorie der Schraubenform des Aktomyosinteilchens aufmerksam gemacht hat. Eine Bestätigung dieser Auffassung scheint auch durch die elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Aktomyosin, wie sie von *G. Rozsa* und *M. Staudinger*[11] veröffentlicht wurden, gegeben zu werden.

Soweit es das bisher untersuchte Material erlaubt, muß demnach die allgemeine Frage, ob eine Wechselwirkung zwischen den Peptidketten das ultraviolette Absorptionsspektrum von Fasereiweißstoffen zu verändern vermag, bejaht werden. Es handelt sich dabei stets um eine selektive Zunahme der Absorption im Gebiete von 4000 mm^{-1} [12]. Die uns derzeit am befriedigendsten erscheinende Deutung vertritt die Ansicht, daß zwischenmolekulare Wasserstoffbrücken zu einer Er-

[9] *R. Brill*, Naturwiss. **29**, 220 (1941).

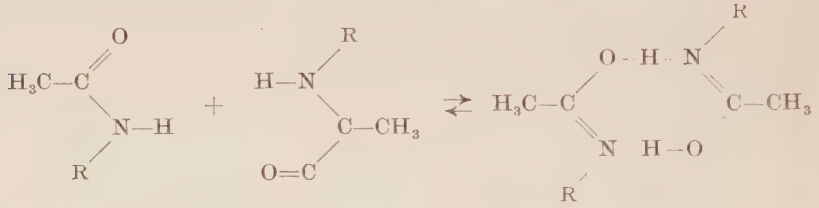
[10] *A. Szent-Györgyi*, Chemistry of Musc. Contr. New York. 1947.

[11] *G. Rosza* und *M. Staudinger*, J. makromol. Chem. **2**, 66 (1947).

[12] Bemerkenswerterweise wurde auch von *Scheibe* [*A. Butenandt* und *G. Scheibe*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **274**, 276 (1942)] eine ganz ähnliche zusätzliche Absorption bei Tabakmosaikvirus beobachtet, die allerdings auf eine chromophore Verbindung zurückgeführt wurde; es ist sehr wahrscheinlich, daß es sich aber hierbei auch um fermentativ spaltbare Bindungschromophore handeln wird.

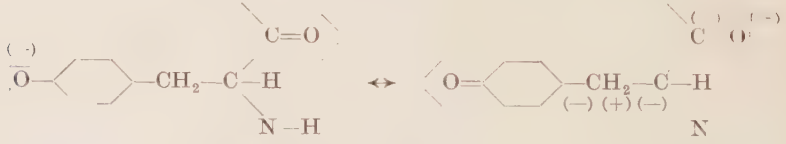
höhung der Absorption führen, die auf die Ausbildung von C=N-Bindungen zurückgeht. Auf Grund solcher Ringsysteme, an denen durchaus nicht die gesamten Tyrosinreste beteiligt zu sein brauchen, können im alkalischen Gebiete und bei Dehnungen innerhalb der Ketten weitere C=N-Bindungen auftreten.

Auch das von *Rodebush*[13] auf Grund von Infrarotmessungen festgestellte Verhalten von einfach N-alkylsubstituierten Amiden spräche sehr für eine solche Annahme: bei zunehmender Teilchenassoziation fand *Rodebush* eine scharfe, für H-gebundene OH-Gruppen charakteristische Frequenz bei 3,03 μ, so daß der Vorgang nach *Rodebush* folgendermaßen formuliert wurde:



Es ist dabei besonders interessant, daß *Rosebush* auf ein im Infrarot analoges Verhalten von Proteinen, nämlich Gelatine, ausdrücklich aufmerksam macht.

Die Ausbildung solcher Brückensysteme wird sicherlich begünstigt, wenn das Protein sich im nativen Zustand in einem Dissoziationsstadium befindet, das eine Enolisierung der Peptidbindungen zum mindesten begünstigt. Vom Standpunkt der „alternierenden Polaritäten" aus betrachtet, wäre es durchaus denkbar, daß auch eine Ionisierung des phenolischen Hydroxyls des Tyrosins die Ausbildung der enolisierten Peptidbindung begünstigen kann:



Es erscheint somit verständlich, daß ein solches Protein im nativen Zustand ein relativ hohes „Eigen-pH", das heißt das Spektrum eines bereits meßbar phenolisch dissoziierten Tyrosins aufweist, wie es das native Seidenfibroin auch tut. In diesem Falle bilden sich dann bei Annäherung der Ketten die Brücken erst sekundär aus.

[13] *A. M. Buswell, W. H. Rodebush* und *M. F. Roy*, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2444 (1938).

Es wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein müssen, zu beweisen, ob die in den Spektren der beiden bisher gemessenen Faserproteine beobachtete Zusatzabsorption sich nur in der Absorption aromatischer Aminosäuren zu erkennen gibt, oder auch bei Proteinen bereits meßbar stark auftritt, die nur aliphatische Aminosäuren als Bauelemente enthalten (z. B. Kollagen). Damit könnte endgültig ausgesagt werden, ob aus der Anwesenheit bzw. dem Fehlen des zusätzlichen Chromophors im Gebiete von 4000 mm^{-1} Rückschlüsse auf die Anwesenheit von zwischenmolekularen H-Brücken im allgemeinen oder nur im Hinblick auf damit in Resonanz stehende aromatische Chromophore erlaubt sind. Auch die von *Coleman* und *Howitt*[14] festgestellte Lösung von H-Brücken in Seidenfibroin durch Cupriäthylendiamin soll spektral untersucht werden.

Die bei der Alkalibehandlung in der Hitze beobachtete Ausbildung der Absorptionsbande von Glycyltyrosinanhydrid (I, S. 828 u. f.) läßt erkennen, wie leicht sich – möglicherweise nur durch die Temperaturerhöhung — in Faserproteinen Strukturen ausbilden können, die spektral als Diketopiperazine anzusprechen sind. Ob es sich dabei tatsächlich um echte Diketopiperazin- (Hauptvalenz-) Ringe oder etwa um durch H-Brücken hergestellte Pseudoringe handelt, steht noch nicht fest. Sicher ist, daß in dem beobachteten Effekt die Voraussetzung für die schließliche Bildung echter Diketopiperazinringe erblickt werden kann, die beim chemischen Abbau des Seidenfibroins von *Abderhalden* schließlich isoliert werden konnten (vgl. auch I, S. 829).

Messungen über die im Ultraviolett durch Tyndall-Effekt hervorgerufene Lichtabsorption.

Die Messung der durch seitliche Streuung hervorgerufenen Ultraviolettabsorption von Eiweißkörpern erscheint unter anderem in zwei verschiedenen Richtungen von grundsätzlicher Bedeutung: als Korrektur von absorptionsspektrographischen Aufnahmen für die Diskussion echter chromophorer Effekte; anderseits, um aus der Messung der Intensität (unter Umständen der Polarisation) der Streustrahlung Aufschlüsse über die Teilchengröße bzw. Teilchenform zu erhalten.

Bei der Diskussion ultravioletter Proteinspektren ist stets der Intensität der Streustrahlung Rechnung zu tragen, da sonst infolge der beträchtlichen Teilchengröße erhebliche Fehler entstehen können. Grundsätzlich gibt es hierfür zwei Möglichkeiten: Entweder man wendet näherungsweise eine einfache Korrektur derart an, daß man dem durch seitliche Abbeugung bewirkten Intensitätsverlust im durchgehenden Lichtstrahl durch eine Verlängerung der Belichtungszeit Rechnung trägt.

[14] *D. Coleman* und *F. O. Howitt*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **190**, 145 (1947).

In Versuchen mit *E. Treiber*[15] erwies sich der auf die Einheit von Konzentration und Schichtdicke bezogene Verlängerungsfaktor $p \cdot \log f/c' d$ für Aktomyosinlösungen von pH 6 bis 7,4 als praktisch konstant, begann bei pH 9 merklich abzusinken und betrug bei pH 13 weniger als ein Fünftel des ursprünglichen Wertes.

Tabelle 3. Verlängerungsfaktor für die Exposition von Aktomyosinlösung als Funktion des pH.

pH	7,0	8,0	9,0	11—13
$p \cdot \log f/c' d$	2,5	2,4	1,7	0,4

Im Vergleich hierzu seien Angaben von *Deutike*[16] erwähnt, nach denen das Aktomyosinteilchen bei Erhöhung der Alkalität in kleinere Bruchstücke zerfällt (vgl. *Svedberg*[17] und *Holwerda*[18]).

Nach einer vorsichtigen Schätzung beträgt der im Gebiete von pH 7 bis 8 bei der angegebenen näherungsweisen *Tyndall*-Korrektur noch mögliche Fehler im ungünstigsten Falle etwa 20% des Extinktionskoeffizienten.

Für eine exakte *Tyndall*-Korrektur muß natürlich die *Frequenzabhängigkeit* der Streustrahlintensität berücksichtigt werden. Grundsätzliche Untersuchungen in dieser Richtung liegen auf dem Eiweißsektor bereits von *Schramm* und *Dannenberg*[19] vor (vgl. auch hierzu die Absorptionsmessungen am Tabakmosaikvirus von *Lavin*, *Loring* und *Stanley*[20]). Die von *Schramm* und *Dannenberg* angewendete Methode beruht auf folgenden zwei Annahmen: zunächst auf der Gültigkeit des *Rayleigh*schen Gesetzes:

$$\varepsilon_{\text{Tyndall}} = K \cdot \lambda^{-4},$$

worin $\varepsilon_{\text{Tyndall}}$ den Extinktionskoeffizienten lediglich der *Tyndall*-Streuung und K eine Konstante bedeutet, die in erster Linie vom Teilchenvolumen abhängt. Der Wellenlängenexponent kann sich zwischen 0 und 4,0 bewegen und darf in Spektralbereichen, in denen keine echte Absorption auftritt, als konstant angenommen werden[21]. Der Wert von 4,0 tritt aber nur bei Teilchen auf, deren Durchmesser (bzw. lange Achse bei

[15] *E. Schauenstein* und *E. Treiber*, J. polymer. Sci. (im Druck).
[16] *J. H. Deutike*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **224**, 216 (1934).
[17] *T. Svedberg*, *L. M. Carpenter* und *D. C. Carpenter*, J. Amer. chem. Soc. **52**, 241 (1930).
[18] *B. J. Holwerda*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**, 601 (1931).
[19] *G. Schramm* und *Dannenberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 53 (1944).
[20] *G. J. Lavin*, *N. S. Loring* und *W. M. Stanley*, J. biol. Chem. **130**, 259 (1939).
[21] *W. Heller* und *E. Vassy*, J. chem. Physics **14**, 565 (1946).

axial asymmetrischen Teilchen) kleiner ist als ein Zehntel der betreffenden Wellenlänge (vgl. auch die Theorie von *G. Mie*[22]). Der bei Aktomyosin nach der auf S. 852 prinzipiell geschilderten Meßmethodik gefundene Exponent von λ beträgt beispielsweise im Mittel 3,2, bei einem Fehler von $\mp$ 0,15[15].

Außerdem setzen *Schramm* und *Dannenberg* voraus, daß zwischen *Tyndall*-Absorption und wahrer Absorption strenge Additivität besteht. Beide Grundannahmen werden in der zitierten Arbeit experimentell überzeugend belegt, indem zunächst bei zwei Wellenlängen λ_1 und λ_2 im absorptionsfreien Gebiet zwei Werte von $\varepsilon_{\text{Tyndall}}$ gemessen werden, woraus sich der Wellenlängenexponent nach dem Ausdruck

$$(\log \varepsilon_{T_1} - \log \varepsilon_{T_2})/(\log \lambda_2 - \log \lambda_1)$$

im Mittel für das Tabakmosaikvirusteilchen zu 4,0 ergibt. Dieses Ergebnis erscheint allerdings nach den oben unter Anm. 21 zitierten Feststellungen anderer Autoren im Hinblick auf die Abmessungen der Viruspartikel nicht ohne weiteres verständlich. Auf Grund der nunmehr auch im Absorptionsbereich zugänglichen *Tyndall*-Kurve kann die reine Absorptionskurve berechnet und gezeigt werden, daß sie von Schwankungen der *Tyndall*-Intensität praktisch unabhängig ist und nur bei Denaturierung durch eine damit verbundene Strukturänderung beeinflußt wird. Eine funktionelle Abhängigkeit zwischen *Tyndall*-Strahlung und wahrer Lichtabsorption besteht demnach nur dann, wenn chromophor wirkende Strukturänderungen gemeinsam mit einer Veränderung der Teilchengröße einhergehen. Andernfalls tritt streng additives Verhalten auf. Damit ist die Grundlage für eine exakte *Tyndall*-Korrektur gegeben. Man kann nach einem Vorschlag von *E. Treiber* die Methodik auch noch dadurch modifizieren, daß man außerhalb des Absorptionsgebietes einige Werte für $\varepsilon_{\text{Tyndall}}$ bestimmt, logarithmisch gegen den Logarithmus von λ aufträgt und den Exponenten aus der Steigung der erhaltenen Geraden ermittelt, worauf wir gemeinsam noch ausführlich zurückkommen werden. Auf diese Art wurde die *Tyndall*-Korrektur für die in dieser Abhandlung diskutierten Aktomyosin- bzw. Fibroinspektren durchgeführt.

Zusammenfassung von I und II.

Bei Eiweißabsorptionskurven müssen stets echte Lichtabsorption und durch seitliche Abbeugung vorgetäuschte Absorption des durchgehenden Lichtstrahls scharf getrennt werden. Absorbieren Eiweißkörper im Gebiete zwischen 3300 und 4200 mm^{-1}, so läßt dies auf Anwesenheit aromatischer Aminosäuren, gegebenenfalls auch von Histidin, schließen, während Aminosäuren mit aliphatischem Rest erst ab 4200 mm^{-1}

[22] *G. Mie*, Ann. Physik **25**, 377 (1908).

absorbieren. Die in bezug auf die CO- und NH-Gruppen des Peptidgerüstes isolierte Stellung der erstgenannten Aminosäuren läßt einen additiven Charakter des Absorptionsspektrums erwarten, der folgende Auswertungsmöglichkeiten bietet:

1. Qualitative Erkennung mehrerer Aminosäuren;

2. quantitative Bestimmungen, wobei besonders auf die von *Holiday* entwickelte Bestimmungsmethode der bei dem gleichen ν'-Wert maximal absorbierenden Aminosäuren Tyrosin und Tryptophan nebeneinander hingewiesen wird;

3. Erkennung von zusätzlich auftretenden Chromophoren, die z. B. auf besondere Bindungsverhältnisse zurückzuführen sein können.

Der Einfluß der Peptidbindung selbst auf das Spektrum aromatischer Aminosäuren ist nur unerheblich, wie unter anderem am Beispiel des Seidenfibroins gezeigt wird.

Zusätzliche Chromophore wurden bisher ausgemessen bei Seidenfibroin und Aktomyosin, dürften aber nach orientierenden Versuchen auch in Kollagen, Aktin, Gelatine und — nach den Kurven von *Scheibe* — im Tabakmosaikvirus vorhanden sein. Während sie im Seidenfibroin erst bei gleichzeitigem Dehnen und Walzen, bzw. im von der Raupe gesponnenen Seidenfaden auftreten, sind sie im Aktomyosin von vorneherein vorhanden. In den genannten, bisher untersuchten Fällen sind also Proteinspektren und ein dem Aminosäuregehalt entsprechend berechnetes Modellspektrum nicht miteinander identisch. Aktomyosin- und Fibroinspektrum lassen sich als Überlagerung der Spektren der peptidgebundenen aromatischen Aminosäuren (teilweise an anhydridartige Ringe gebunden) mit einem den C=N-Bindungen der Peptidketten zugeschriebenen Zusatzmaximum bei 4000 mm^{-1} befriedigend interpretieren. Die bisherigen Ergebnisse lassen sich am befriedigendsten dadurch deuten, daß durch das Angreifen zweier Wasserstoffbindungen an den CO- und NH-Gruppen einer Peptidkette Pseudodiketopiperazinringe entstehen. Dabei ist eine Tautomerie insoferne möglich, daß die Protonen der H-Brücken im alkalischen Milieu soweit an die CO-Gruppen herangezogen werden, daß sich chromophore C=N-Gruppen innerhalb der Ketten ausbilden. Die Absorption dieser C=N-Gruppen muß ein Maximum bei ca. 4000 ν' aufweisen und überlagert sich dann der Absorption der Aminosäuren.

Im Falle des Seidenfibroins erweist sich diese zusätzliche Bande durch Messungen im polarisierten Licht als einer echten π-Bindung zugehörig, indem sie die bei Doppelbindung zu erwartende Richtungsabhängigkeit zeigt. Nach diesen Messungen lägen die C=N-Bindungen unter einem Winkel von zirka 45° spiegelsymmetrisch zu der Dehnungsachse geneigt, was ebenso dafür spricht, daß es sich um Doppelbindungen innerhalb der ausgerichteten Peptidketten handelt.

Beim Aktomyosin konnte auf Grund von Abbauversuchen nachgewiesen werden, daß etwa 50 bis 70% der Zusatzabsorption fermentativ in vitro zum Verschwinden gebracht werden können, wodurch die Zuordnung zu einem Bindungssystem weiterhin gestützt erscheint. Die beim Dehnen unter Kontraktion in Aktomyosinfilmen auftretende Absorptionserhöhung erwies sich beim Nachlassen der Dehnung oder beim Ansäuern als irreversibel, verschwindet aber weitgehend bei gedehnt getrockneten Präparaten, was für die zwischenmolekulare Ursache der Ausbildung spricht. Ob sich die beobachteten Effekte allgemein auf Wasserstoffbrücken beziehen oder nur im Spektrum aromatischer Aminosäuren auftreten, kann noch nicht gesagt werden. —

Die näherungsweisen und exakten Korrekturverfahren der *Tyndall*-Erscheinungen bei Proteinen werden kurz behandelt. Zwischen Teilchengröße und Intensität bzw. Frequenzabhängigkeit der Streustrahlung bestehen eindeutige Zusammenhänge.

Ich erlaube mir, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. *O. Kratky* für die zahlreichen wertvollen Anregungen und Diskussionen, sowie die in jeder Hinsicht großzügigste Förderung und Unterstützung unserer Arbeit meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Auch dem Vorstand des Med.-chem. Institutes der Universität Graz, Herrn Prof. Dr. *H. Lieb*, bin ich für die liebenswürdige Beistellung von Literatur, Chemikalien und Apparaten aufrichtig zu Dank verpflichtet.

Über die Mischbarkeit von Chlorex ($\beta.\beta'$-Dichlordiäthyläther) mit Halogenkohlenwasserstoffen.

(Über binäre flüssige Mischungen XIII.)

Von

H. Tschamler, E. Richter und **F. Wettig.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 18. Juni 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1949.)

Mit Hilfe der uns zur Verfügung stehenden Halogenkohlenwasserstoffe konnten wir bezüglich der Mischbarkeit dieser Stoffe mit *Chlorex* folgende Punkte klären:

a) Den Einfluß einer *Kettenverlängerung* im allgemeinen, einer CH_2-Gruppe im besonderen,

b) den Einfluß einer *Erhöhung* des Gehaltes an demselben Halogen,

c) den Einfluß der *Art* des Halogens und

d) den Einfluß einer *Doppelbindung.*

I. Meßmethodik.

Die Mischungswärmen und spezifischen Wärmen bei 25° C wurden in dem in Arbeit X beschriebenen Kalorimeter gemessen[1].

Die Bestimmung der Erstarrungspunkte der Reinstoffe und der Mischungen erfolgte in der Apparatur von *H. Tschamler*[2].

Die Dichten wurden in *Sprengel*schen Pyknometern mit Schliffkappen (Inhalt zirka 5 ccm; Meßgenauigkeit zirka 0,05%) in einem Wasserthermostaten (Temperaturkonstanz: $\pm$ 0,015°) bestimmt.

II. Physikalische Konstanten der Reinstoffe.

Die Reinigung der uns zur Verfügung stehenden Präparate erfolgte vorerst durch Wasserentzug und anschließende fraktionierte Destillation. Verwendet wurden jedoch nur solche Substanzen, deren Abkühlungskurven

[1] *H. Tschamler* und *E. Richter*, Mh. Chem. **80**, 510 (1949).

[2] Mh. Chem. **78**, 297 (1948).

ausgeprägte, temperaturkonstante Haltezeiten aufwiesen. Diejenigen Substanzen, bei denen dieses Reinheitskriterium nicht erfüllt war, wurden ausgeschieden, bzw. wenn die Erstarrungspunkte nicht allzu tief lagen und die Substanzmenge genügte, durch mehrfache fraktionierte Kristallisation gereinigt. Eine nochmalige Aufnahme der Abkühlungskurven entschied dann über die Brauchbarkeit.

n-Amylbromid wurde von uns hergestellt[3], wobei wir einen n-Amylalkohol verwendeten, dessen Erstarrungspunkt mit den besten Literaturwerten auf $\pm 0{,}1°$ übereinstimmte.

Tabelle 1. Physikalische Konstanten der verwendeten Reinstoffe.

Substanz	Sdp. (° C)	c_p^{25} cal/Grad	d_{25}^{25}	Schmelzpunkt (° C)	n_D^{20}
Chlorex	178,6	0,387	1,2142	— 46,9	1,45739
Äthylbromid	37,6	0,290	1,4350	— 118,5	1,42457
n-Propylbromid	70,8	0,268	1,3467	— 108,1/— 109,7	1,43419
n-Butylbromid	100,5	0,301	1,2694	— 111,5	1,43981
n-Amylbromid	128,6	—	1,2184[4]	— 89,3/— 94,4	1,44433
n-Hexylbromid	155,5	0,341	1,1690	— 84,8	1,44774
Allylbromid	70,2	0,260	1,4150	— 119,3	—
Trichloräthylen	87,1	0,255	1,4565	— 86,5	—
Chloroform	60,7	0,237	1,4722	— 63,5	—
Tetrachlorkohlenstoff	76,2	0,209	1,5860	— 23,6	1,45769[5]
1,2-Dichloräthan	83,5	0,322	1,2455	— 35,7	1,44463
1,1,2,2-Tetrachloräthan	147,0	0,264	1,5905	— 43,8	—
Bromoform	149,6	0,127	2,8798	+ 8,0	—
1,2-Dibromäthan	131,4	0,172	2,1698	+ 10,0	1,53867
Chlorbenzol	131,5	0,331	1,1016	— 45,5	1,52449
Brombenzol	155,6	0,241	1,4900	— 30,5	1,55972

Es erscheint uns notwendig, auf einige neue Feststellungen bei den *Erstarrungspunkten* der n-Alkylbromide hinzuweisen.

Da *E. L. Skau* und *R. McCullough*[6] beim *n-Amylbromid* eine *stabile* und eine *instabile* Modifikation gefunden hatten, legten wir besonderen Wert darauf, auch bei den anderen n-Alkylbromiden nach verschiedenen Modifikationen zu suchen. Beim *n-Amylbromid* konnten wir die *stabile* Modifikation

[3] Org. Synthesis **1**, 5 (1921).
[4] Bei 20° C.
[5] Bei 25° C.
[6] J. Amer. chem. Soc. **57**, 2439 (1935).

mit dem höheren Schmelzpunkt *nur durch Impfen* erhalten, während von selbst stets die *instabile* Modifikation auskristallisierte. Beim *Äthylbromid*, *n-Butylbromid* und *n-Hexylbromid* wurde mit oder ohne Impfen immer derselbe Erstarrungspunkt erhalten. Hingegen fanden wir beim *n-Propylbromid* nach Impfen einen um zirka 1,6° höheren Erstarrungspunkt als ohne Impfen, also ebenfalls *zwei Modifikationen* (siehe Abb. 1). Zur Bekräftigung dieses Ergebnisses haben wir die Schmelzwärmen der einzelnen n-Alkylbromide aus den Grenzästen der Schmelzkurven der n-Alkylbromide untereinander, die sämtlich einfache eutektische Mischungen geben, berechnet und mit den vorhandenen Literaturwerten verglichen (siehe Tabelle 2).

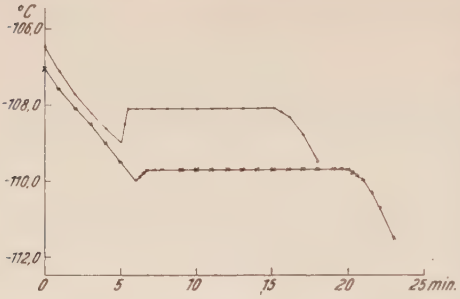


Abb. 1. Abkühlungskurven des *stabilen* und *instabilen n-Propylbromids*.

Tabelle 2. Die Erstarrungspunkte, Schmelzwärmen, Schmelzentropien S_F und die Schmelzentropien pro Atomgruppe S_F/x der n-Alkylbromide.

(n bedeutet die Zahl der CH_3-, CH_2-Gruppen und der Halogenatome, ist also z. B. für $CH_3 \cdot CH_2Br$ gleich 3, usw.)

n-Alkylbromid	Schmelzpunkte (° K)				Schmelzwärmen (cal/Mol)			S_F	S_F/n
	Eigene Werte	Literaturwerte			Eigene Werte	Literaturwerte			
Äthylbromid . .	154,7	154,3[6]	—	155,1[8]	1480	1400[8]	—	9,6	3,2
n-Propylbromid		163,4[6]		163,1[8]		1560[8]			
stabil	165,1		—		1560		—	9,5	2,4
instabil	163,5		—		2120		—	13,0	3,2
n-Butylbromid	161,7	160,9[6]	160,4[7]	160,4[8]	2170	2165[8]	2210[7]	13,4	2,7
n-Amylbromid						3440[8]	3435[7]		
stabil	183,9	185,3[6]	185,1[7]	185,1[8]	3410			18,5	3,1
instabil	178,8	178,6[6]	—	—	3950			22,1	3,7
n-Hexylbromid	188,4		188,1[7]	188,1[8]	4230	4330[8]	4320[7]	22,4	3,2

Beim *Äthylbromid*, *n-Butylbromid*, dem *stabilen n-Amylbromid* und *n-Hexylbromid* stimmen unsere L_F-Werte mit denen der Literatur sehr gut überein. Das *instabile n-Amylbromid* besitzt nach unseren Messungen eine um 540 cal/Mol *größere* Schmelzwärme als das *stabile n-Amylbromid*. Dies steht völlig im Einklang mit der Feststellung von *E. L. Skau* und *R. Mac Cullough*[6], daß sich die *instabile Modifikation* des *n-Amylbromids*, wenn diese einige Zeit auf einer Temperatur von 10 bis 20° unter ihrem Erstarrungspunkt gehalten oder wenn diese plötzlich stark unterkühlt wird, unter *Wärmeabgabe* in die *stabile Modifikation* umwandelt. Beim *n-Propylbromid*

[7] *R. F. Deese* jr., J. Amer. chem. Soc. **53**, 3673 (1931).
[8] *W. O. Baker* und *Ch. P. Smyth*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1695 (1939).

liegt offenbar der Fall ganz ähnlich. Die von uns berechnete Schmelzwärme der *instabilen* Modifikation ist um 560 cal/Mol *größer* als die der *stabilen* Modifikation, so daß der von *W. O. Baker* und *Ch. P. Smyth*[8] gefundene L_F-Wert der *stabilen* Modifikation des *n-Propylbromids* zuzuordnen ist.

Die Schmelzentropien S_F (siehe Tabelle 2) nehmen erwartungsgemäß mit dem Molgewicht zu. Der S_F-Wert des *instabilen n-Amylbromids* ist fast ebenso groß wie der des *n-Hexylbromids*; das Gleiche gilt für das Paar: *instabiles n-Propylbromid* und *n-Butylbromid*.

Die S_F/n-Werte scheinen bei längeren aliphatischen Molekülen konstant zu werden; sie entsprechen etwa dem von A. *Eucken*[9] für n-Paraffine festgestellten Wert.

III. Versuchsergebnisse und Diskussion.

In Abb. 2 sind die Meßpunkte der Mischungsenthalpien bei 25° C der verschiedenen Systeme eingezeichnet (Bezeichnung der Systeme wie in Tabelle 3). Tabelle 3 enthält die extrapolierten maximalen ΔH-Werte bei 25° C; ferner die Art einiger von uns aufgenommener Zustandsdiagramme.

Die Systeme in Tabelle 3 sind nach der in der Einleitung gegebenen Gliederung geordnet. Im einzelnen sei zu diesen Einflüssen bemerkt:

A. Kettenverlängerung.

Grundsätzlich bezeichnen wir als erstes Glied einer homologen Reihe dasjenige Molekül, das *eine* CH_2-Gruppe im Molekül enthält (also z. B.: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot CH_2 \cdot Cl$ usw.). Aus dem Mischungsverhalten der Glieder einer homologen Reihe läßt sich unter der Voraus-

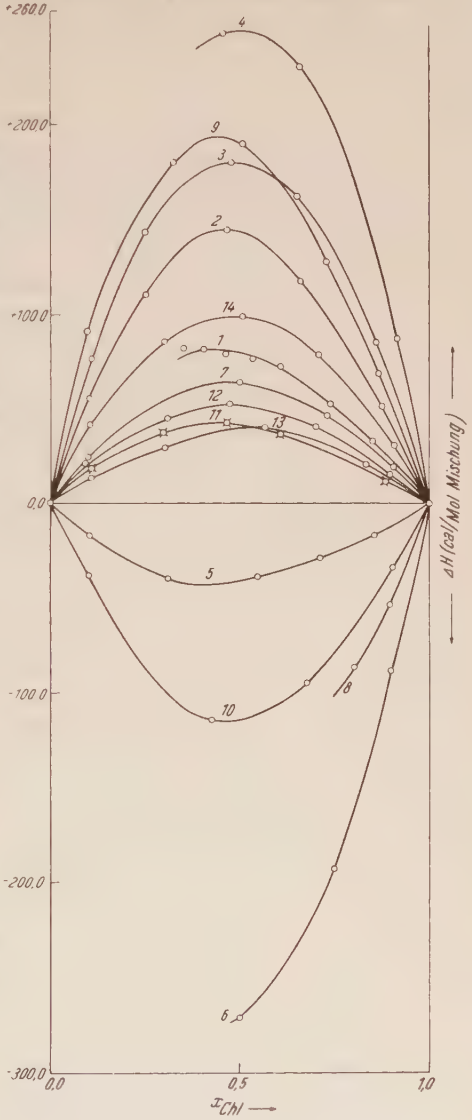


Abb. 2. Mischungsenthalpien bei 25° C von *Chlorex* mit 14 Halogenkohlenwasserstoffen.

[9] Angew. Chem. **55**, 165 (1942).

setzung, daß es sich entweder um lauter normale Flüssigkeiten oder um Flüssigkeiten mit temperaturkonstanter Assoziation handelt, die Grenze der vollständigen Mischbarkeit angenähert voraussagen (vgl. hierzu: „Über binäre flüssige Mischungen XII", Kap. IV[10]).

Tabelle 3. Die maximalen Mischungsenthalpien bei 25° C verschiedener Chlorex-Halogenkohlenwasserstoffsysteme.

Einfluß auf die Mischbarkeit	Systemnummer	*Chlorex* mit	Mischungswärme (cal/Mol) ΔH^{25}_{max}	$x_{Chlorex}$	Art des Zustandsdiagrammes
A. Durch Kettenverlängerung	1	Äthylbromid	+ 82,0	0,430	
	2	n-Propylbromid .	+ 144	0,470	Eu
	3	n-Butylbromid ..	+ 180	0,490	
	4	n-Hexylbromid ..	+ 254	0,515	
B. Durch Erhöhung des Gehaltes an demselben Halogen	5	1,2-Dichloräthan	— 41,8	0,400	MV
	6	1,1,2,2-Tetrachloräthan	— 271*	0,502*	MV
	2	n-Propylbromid .	+ 144	0,470	Eu
	7	1,2-Dibromäthan	+ 64,9	0,450	
	8	Chloroform	— 87,6*	0,803*	
	9	Tetrachlorkohlenstoff	+ 194	0,450	Eu
C. Durch die Art des Halogens	5	1,2-Dichloräthan	— 41,8	0,400	MV
	7	1,2-Dibromäthan	+ 64,9	0,450	
	8	Chloroform	— 87,6*	0,803*	
	10	Bromoform	— 115	0,465	
	11	Chlorbenzol	+ 42,0	0,440	
	12	Brombenzol	+ 52,0	0,475	
D. Durch die Doppelbindung	13	Allylbromid	+ 39,5	0,550	
	2	n-Propylbromid .	+ 144	0,470	
	14	Trichloräthylen .	+ 98,0	0,480	

ΔH-Werte mit * sind keine maximalen Mischungswärmen; die Kurvenlage ist aus Abb. 2 zu entnehmen.

[10] *H. Tschamler, E. Richter* und *F. Wettig*, Mh. Chem. **80**, 749 (1949).

Auf Grund unserer Untersuchungen von *Chlorex* mit *n-Paraffinen*[11], mit n-Alkylbenzolen[12], mit *normalen ges. prim. aliph. Alkoholen*[10] und nun mit *n-Alkylbromiden* (siehe Tabelle 3 unter A) stellen wir fest, daß:

1. *eine Kettenverlängerung die Mischungsenthalpie stets in endothermer Richtung verändert* und

2. *die endotherme Veränderung von* ΔH_{max} *je* CH_2*-Gruppe im Mittel bei jeder Reihe angenähert konstant ist* und nur zwischen zirka 40 und 50 cal/Mol Mischung schwankt, obwohl der Absolutwert der maximalen Mischungsenthalpie für vergleichbare Glieder, das heißt solche mit gleicher CH_2-Zahl im Molekül, verschiedener homologer Reihen recht verschieden sein kann.

B. Erhöhung des Gehaltes an demselben Halogen im gleichen gesättigten Grundmolekül.

Auf Grund unserer Messungen muß man *zwei* voneinander völlig verschiedene Fälle unterscheiden, und zwar wird einerseits

1. *die Mischbarkeit ständig verbessert, solange bei der Erhöhung des Gehaltes an dem gleichen Halogen noch mindestens ein H-Atom im Molekül vorhanden bleibt* (siehe Systeme 5/6 und 2/7); da unseres Wissens in der Literatur sonst keine geeigneten Vergleichssysteme vorliegen, wollen wir diese Regel durch weitere Messungen auf breiterer Basis prüfen; anderseits wird aber

2. *die Mischbarkeit stark vermindert, sobald auch das letzte H-Atom durch Halogen ersetzt wird* (siehe Systeme 8/9). Diese Mischungsregel ist — zumindest soweit es sich um den Übergang von $CHCl_3$ zu CCl_4 handelt — allgemeingültig; nach den Literaturdaten gilt sie für so verschiedene Stoffe wie: 1,1-Dibromäthan[13], Diäthyläther[13–17], Aceton[18, 13, 19, 14, 15, 17], Essigsäureäthylester[13,19,16], Cyclohexan[20], Benzol[13,20,14,21], Toluol[20,14,15,22], Anilin[23, 24, 16] und Nitrobenzol[25].

---

[11] *H. Tschamler, F. Wettig* und *E. Richter*, Mh. Chem. **80**, 572 (1949).
[12] *H. Tschamler*, Mh. Chem. **79**, 162 (1948).
[13] *H. Hirobe*, Landoldt-Börnstein, Erg.,-Bd. II, S. 1561 und 1564. 1931.
[14] *G. C. Schmidt*, Z. physik. Chem. **121**, 245 (1926).
[15] *J. B. Peel, W. M. Madgin* und *H. V. A. Briscoe*, J. chem. Soc. London **131**, 2873 (1927).
[16] *J. B. Peel, W. M. Madgin* und *H. V. A. Briscoe*, J. physic. Chem. **32**, 285 (1928).
[17] *K. Fredenhagen* und *E. Tramitz*, Z. physik. Chem., Abt. B **46**, 356 (1940).
[18] *W. Timofejew*, Int. Crit. Tab. **V**, 151 (1929).
[19] *B. H. Carroll* und *J. H. Mathews*, J. Amer. chem. Soc. **46**, 34 (1924).
[20] *E. Baud*, Bull. Soc. chim. France **17**, 336 (1915).
[21] *R. D. Vold*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1518 (1937).
[22] *A. J. Staverman*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 1081 (1940).
[23] *E. J. Hartung*, Trans. Faraday Soc. **12**, 66 (1917).
[24] *G. Weissenberger, F. Schuster* und *L. Lielacher*, Mh. Chem. **46**, 303 (1925).
[25] *G. Weissenberger, R. Henke* und *F. Kawenoki*, J. prakt. Chem. **113**, 171 (1926).

C. Art des Halogens.

Unsere Messungen (Systeme 5/7, 8/10 und 11/12) zeigen eine Verschlechterung der Mischbarkeit beim Ersatz von Cl durch Br, daß dies aber nichts damit zu tun hat, daß *Chlorex* selbst chlorhaltig ist, zeigt das gleichartige Verhalten von Benzol, Toluol, p-Xylol mit 1,2-Dichloräthan[20, 26–28] und 1,2-Dibromäthan[20], sowie von Aceton, Diäthyläther, Methylacetat, Toluol mit Chloroform[13, 19, 14–17, 29, 20] und Bromoform[30, 31, 20]. Hiernach läßt sich offenbar versuchsweise als allgemeine Regel aufstellen, daß *die Mischbarkeit vieler Stoffe mit gesättigten chlorhaltigen Molekülen besser ist als mit sonst gleichgebauten bromhaltigen Molekülen.*

Material für eine vollständige Reihe: RF — RCl — RBr — RJ fehlt noch; ein Beispiel soll noch untersucht werden.

D. Doppelbindung.

Hier scheinen zwei voneinander völlig verschiedene Fälle aufzutreten, und zwar:

1. *Die Mischbarkeit wird verbessert, wenn eine oder mehrere Doppelbindungen an Stelle von Einfachbindungen in der C—C-Kette vorliegen.* Als Beispiele hierfür wollen wir von eigenen Messungen anführen: Chlorex mit n-Propylbromid und Allylbromid (siehe Tabelle 3, Systeme 2/13), Chlorex mit Äthylbenzol und Styrol[32] und Chlorex mit Cyclohexan[33] und Benzol[12]. Von Literaturergebnissen seien erwähnt: Essigsäure, 1,2-Dibromäthan, Chloroform, Anilin mit Cyclohexan[20, 34] und Benzol[14, 35, 20, 13, 36]; ebenso Chloroform und 1,2-Dibromäthan mit Cyclohexan[20], Cyclohexen[20] und Benzol[13, 14, 20].

Offenbar stellt diese Erhöhung der Mischbarkeit ungesättigter Moleküle eine ziemlich allgemeingültige Mischungsregel dar.

2. *Die Änderung im Mischungsverhalten ist nicht zu übersehen, sobald außer der Einführung von Doppelbindungen in der C—C-Kette auch noch andere Substituierungen (z. B. Halogen) vorgenommen wurden.* Als Beispiel führen wir das System Chlorex–Trichloräthylen (Tabelle 3, System 14) an, dessen Mischungswärme *endotherm* ist, während ΔH von

[26] *R. Kremann*, Eigenschaften binärer Flüssigkeitsgemische, S. 64. 1916.
[27] *H. Tschamler*, Mh. Chem. **79**, 499 (1948).
[28] *H. Tschamler*, Mh. Chem. **79**, 514 (1948).
[29] *A. J. Staverman*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **60**, 599 (1941).
[30] *G. Weissenberger*, *F. Schuster* und *L. Lielacher*, Landoldt-Börnstein, Erg.-Bd. I, S. 855.
[31] *V. C. G. Trew*, Trans. Faraday Soc. **28**, 509 (1932).
[32] *H. Tschamler*, Mh. Chem. **79**, 244 (1948).
[33] *H. Tschamler*, Mh. Chem. **79**, 223 (1948).
[34] *H. Schlegel*, J. Chim. physique **32**, 223 (1935).
[35] *E. Baud*, Int. Crit. Tab. **V**, 156 (1929).
[36] *K. Merkel*, Nova Acta Leopoldina **61**, 263 (1940).

Chlorex—1,1,2-Trichloräthan auf Grund der ΔH-Werte der Systeme 5 und 6 (Tabelle 3) als *exotherm* anzunehmen ist. Vergleichbare Systeme liegen in der Literatur bisher nicht vor; durch weitere Messungen beabsichtigen wir festzustellen, ob es sich beim Trichloräthylen um einen Einzelfall handelt.

IV. Schlußbemerkung.

Für die allgemeine Charakteristik eines Stoffes als Lösungsmittel sind wohl folgende drei Angaben besonders wichtig:

a) Mit welchen Stoffgruppen tritt *stark endotherme Mischungswärme* und damit bei praktisch wichtigen Temperaturen beschränkte Mischbarkeit auf?

b) Mit welchen Stoffgruppen werden *athermische* oder angenähert athermische Mischungen gebildet?

c) Welche Stoffe liefern ausgesprochen *exotherme* Mischungen?

Chlorex scheint — soweit man von Wasser und anderen stark polaren anorganischen Medien absieht — mit allen Verbindungen mit genügend *langen aliphatischen Resten* schlecht, bzw. nur *beschränkt* mischbar zu sein.

Mit einfachen Halogeniden ist es im allgemeinen schwach endotherm mischbar. Schwach exotherm ist seine Mischung mit 1,2-Dichloräthan. Für *diese* Stoffe kann es also als weitgehend *indifferentes* Medium angesehen werden.

Die Stoffe mit stark exothermer Mischungsenthalpie sind bei *Chlorex* offenbar beschränkt auf Moleküle, die an einem C-Atom ein einzelnes Wasserstoffatom, sonst aber möglichst viele Halogenatome tragen. Sym. Tetrachloräthan mit zwei solchen Wasserstoffatomen dürfte fast den doppelten Wert von $\Delta H_{\max}$ besitzen wie Chloroform (siehe Abb. 2, Systeme 6 und 8): 1,1,2,2-Tetrachloräthan bildet mit Chlorex auch eine feste Verbindung (1 : 1). Vermutlich handelt es sich hier um eine starke Wechselwirkung des Äther-Sauerstoffes mit den erwähnten halogenbenachbarten einzelnen Wasserstoffatomen. Derart stark exotherme Mischungsenthalpien können schon eine erhebliche Beeinflussung auch des chemischen Verhaltens der Mischungspartner bedeuten und beinhalten die Warnung, Chloroform und ähnliche Stoffe z. B. für Diäthyläther keinesfalls als „indifferente" Lösungsmittel anzusehen. Eine genauere Kenntnis der quantitativen Abstufung von ΔH-, im weiteren Verlauf natürlich noch besser von ΔG-Werten der Mischungsvorgänge wird in diesem Sinne auch für den präparativ arbeitenden Chemiker praktisches Interesse gewinnen können, für den auf diese Weise die bisher meist nur qualitativ mögliche Beurteilung eines Lösungsmittels quantitativen Charakter erhält.

Herrn Prof. *L. Ebert* haben wir für wertvolle Ratschläge zur Abfassung dieser Arbeit besonders zu danken.

Zur Kenntnis des Oxylupanins.

Von

F. Galinovsky und **M. Pöhm.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 8. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Das Oxylupanin wurde zuerst von *Bergh*[1] aus dem Samen von Lupinus polyphyllus L. neben dem als Hauptalkaloid vorkommenden *d*-Lupanin erhalten. Die beiden Alkaloide konnten, nachdem sie aus den Samen mit salzsäurehaltigem Alkohol extrahiert waren, im wesentlichen durch ihre unterschiedliche Löslichkeit in Äther — das Oxylupanin ist im Gegensatz zum Lupanin in Äther schwer löslich — getrennt werden. Aus 15 kg Samen wurden so 200 g *d*-Lupanin und 15 g Oxylupanin gewonnen. Das Oxylupanin kristallisierte aus wasserhaltigem Aceton mit 2 Molekülen Kristallwasser und schmolz dann bei 76 bis 77°, wasserfrei bei 172 bis 174°. Die Analysen stimmten auf die Formel $C_{15}H_{24}O_2N_2$. Die Verbindung war rechtsdrehend und erwies sich als einsäurige Base. Mit Essigsäureanhydrid wurde ein nicht kristallisierendes Acetylderivat erhalten. Daraus schloß *Bergh* auf das Vorliegen einer Hydroxylgruppe. Die versuchte Reduktion zum Lupanin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor gelang nicht eindeutig.

Beckel[2] erhielt in der Folge das Oxylupanin aus derselben Lupinenart und aus Extrakten von Lupinus angustifolius. Die Überführung der Base in Lupanin mittels Jodwasserstoffsäure und Phosphor wurde von ihm sehr verbessert, es konnte *d*-Lupanin als Goldsalz und Rhodanid identifiziert werden. In neuerer Zeit hat sich noch *Ueno*[3] mit dem Alkaloid beschäftigt. Seine Arbeit ist uns leider nur aus dem Referat bekannt. Es findet sich darin die unverständliche, mit den früheren

[1] *G. Bergh*, Arch. Pharmaz. **242**, 416 (1904).

[2] *A. Beckel*, Arch. Pharmaz. **248**, 451 (1910); **250**, 691 (1912).

[3] *M. Ueno*, J. pharmac. Soc. Japan **50**, 435 (1930); Brit. chem. Abstr. **1930**, 1454. — Siehe auch *T. A. Henry*, The Plant Alkaloids, S. 131. London. 1949.

Ergebnissen[4] in Widerspruch stehende Angabe, daß das Oxylupanin eine primäre Hydroxylgruppe enthält und bei der Oxydation in einen Aldehyd übergeht.

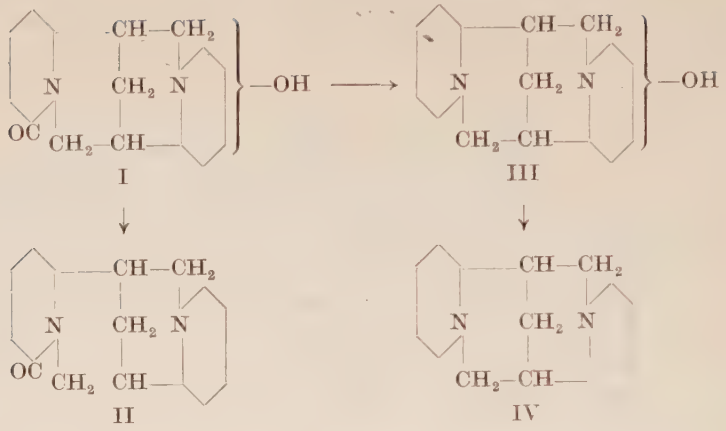
Im Laufe unserer Arbeiten über Alkaloide der Sparteingruppe haben wir uns schon zur Aufklärung dieser Widersprüche auch mit dem Oxylupanin beschäftigt. Als Ausgangsmaterial dienten uns Samen einer perennierenden Lupine. Die Trennung des aus den Samen durch Extraktion mit Methylalkohol erhaltenen Alkaloidgemisches gelang ausgezeichnet durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum. Dabei destilliert das *d*-Lupanin im Luftbad bei 160° über, während das Oxylupanin erst bei 180 bis 190° als harzartig erstarrende Masse übergeht. Durch Umlösen aus Aceton und Sublimation im Hochvakuum kann es dann rein und wasserfrei erhalten werden. Der Schmp. der reinen Verbindung lag bei 173 bis 174°. Aus wasserhaltigem Aceton wurde sie mit 2 Mol. Kristallwasser erhalten. Betreffend Schmelzpunkte, Molekularformel, Drehung usw. können wir die Angaben *Berghs* im allgemeinen bestätigen. Zwecks Wasserabspaltung erhitzten wir das Oxylupanin mit Phosphorpentoxyd und hydrierten die entstandene Doppelbindung sofort katalytisch. Das Hydrierungsprodukt stellte optisch reines *d*-Lupanin vor. Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach *Zerewitinoff* ergab 1 akt. H-Atom. Damit sind die Befunde von *Bergh* und *Beckel*, daß das Oxylupanin, wie schon der für das Alkaloid vorgeschlagene Name besagt, ein Monohydroxylderivat (I) des Lupanins (II) vorstellt, bestätigt und weiter erhärtet.

Da wir früher gefunden hatten[5], daß sich die Laktamgruppe im Lupanin bei der Hydrierung mit Platinoxyd als Katalysator unter Normalbedingungen leicht reduzieren läßt, haben wir auch das Oxylupanin in gleicher Weise reduziert. Es wurde dabei die für die Reduktion der CO- zur CH_2-Gruppe notwendige Menge Wasserstoff aufgenommen und eine schön kristallisierte Verbindung vom Schmp. 154 bis 155° erhalten. Sie hatte die erwartete Formel $C_{15}H_{26}ON_2$, gab als zweisäurige Base ein Dipikrat und analog dem Spartein ein Monojodmethylat. Der Sauerstoff hat die gleiche Funktion wie im Oxylupanin, was durch die *Zerewitinoff*-Bestimmung erwiesen wurde. Die in der gleichen Weise wie beim Oxylupanin durchgeführte Wasserabspaltung ergab ein öliges, unbeständiges Produkt, das sofort katalytisch hydriert wurde und dabei in *l*-Spartein überging. Die Base vom Schmp. 154 bis 155° ist also ein Monohydroxylderivat (III) des Sparteins (IV).

---

[4] Diesen zufolge besitzt ja das Oxylupanin das C—H—N-Gerüst des Sparteins, kann also, da dieses nur sekundäre und tertiäre C-Atome enthält, keine primäre OH-Gruppe aufweisen. Die Strukturformel des Sparteins wurde allerdings erst im Jahre 1933 sichergestellt.

[5] *F. Galinovsky* und *E. Stern*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 132 (1944).



Es war noch festzustellen, ob die Hydroxylgruppe im Oxylupanin und in der durch katalytische Reduktion daraus erhaltenen Verbindung an ein sekundäres oder tertiäres C-Atom gebunden ist. Die Wasserabspaltungsversuche an beiden Basen hatten schon gezeigt, daß sich die OH-Gruppe ziemlich schwer abspalten läßt, was für eine sekundäre Hydroxylgruppe sprach. Es wurde nun versucht, durch Oxydation zum Keton den eindeutigen Beweis dafür zu erbringen. Es wurde zu diesem Zweck das Hydroxylderivat des Sparteins vom Schmp. 154 bis 155° nach *Oppenauer* mit Al-tert. Butylat und Cyclohexanon in Toluol oxydiert und dabei eine Verbindung erhalten, die als Monohydrat bei 87° schmolz und nach der Analyse und Oximbildung das erwartete Keton vorstellte. Der sekundäre Charakter der Hydroxylgruppe für die Base vom Schmp. 154 bis 155° und damit auch für das Oxylupanin ist also entgegen den Angaben einer Literaturstelle[3] erwiesen.

Experimenteller Teil.

Isolierung des Oxylupanins.

Je 500 g feingemahlene Samen von Lupinus perennis[6] wurden im Soxhlet mit Methanol erschöpfend extrahiert, wozu eine Extraktionszeit von 25 bis 30 Stdn. nötig war. Der Extrakt wurde im Vak. eingedampft, der Rückstand in 2 n-HCl aufgenommen. Nach Filtrieren über Glaswolle wurde die tiefbraun gefärbte Flüssigkeit mit Chloroform erschöpfend ausgeschüttelt; dann wurde mit KOH stark alkalisch gemacht und wieder mit Chloroform ausgezogen. Dieser letztere Chloroformextrakt wurde eingedampft und im Vak. von den letzten Resten des Lösungsmittels befreit. Aus 1 kg Samen wurden so 27 g des Rohalkaloidgemisches erhalten, das im Vak. von 0,3 Torr destilliert wurde. Die Hauptmenge, 15,4 g, ging bei einer Luftbadtemp.

[6] Die Samen wurden vom Samenhaus *Natlacen*, Wiener Neustadt, als von perennierender Lupine stammend, bezogen. Es dürfte sich wohl um Lupinus polyphyllus gehandelt haben.

von 160 bis 170° als viskoses Öl über. Es war hauptsächlich *d*-Lupanin. Bei 180 bis 195° gingen 10 g Substanz über, die meist in Form eines hellgelben Harzes erstarrte. Dieses wurde in heißem Aceton gelöst und auskristallisieren gelassen. 5,5 g eines weißen Kristallisats wurden erhalten. Die Mutterlauge wurde mit Äther und schließlich mit Petroläther versetzt, wodurch weitere 4 g an kristallisiertem Produkt erhalten wurden. Nach nochmaligem Umlösen aus Aceton und Sublimation im Hochvak. bei 170 bis 175° (Luftbad) lag der Schmp. des Alkaloids bei 173 bis 174°. Insgesamt wurden aus 1 kg Samen 8 g Oxylupanin in reinem Zustand gewonnen.

$C_{15}H_{24}O_2N_2$. Ber. C 68,15, H 9,15, N 10,55.

Gef. C 68,18, H 9,05, N 10,69.

Aktiver Wasserstoff. 0,2770 g Oxylupanin gaben 26,0 ccm CH_4 (24°, 746 Torr); 1,01 akt. H-Atome.

Beim Umlösen des Oxylupanins vom Schmp. 173 bis 174° aus wäßrigem Aceton wurde das Dihydrat in großen, farblosen Prismen erhalten. Schmp. 76 bis 77°.

$C_{15}H_{24}O_2N_2 \cdot 2\,H_2O$. Ber. N 9,33. Gef. N 9,55.

Wasserbestimmung. Durch Trocknen des Hydrats bei 70° im Wasserstrahlvak. wurde ein H_2O-Gehalt von 11,92% ermittelt (ber. für $2\,H_2O$: 12,00%).

Drehung. $\alpha_D^{18} = +1{,}15°$ [Wasser, $c = 3{,}59$ (Dihydrat), 0,5-dm-Rohr]; $[\alpha]_D^{18} = +64{,}1°$ (*Bergh*[1] gibt für das Dihydrat in Wasser eine spezif. Drehung von + 64,12° an).

Hydrochlorid. Das beim Eindampfen einer mit HCl neutralisierten wäßr. Lösung des Oxylupanins erhaltene Salz ließ sich im Hochvak. bei 210 bis 230° Luftbadtemp. sublimieren. Schmp. 296 bis 298° (*Bergh*[1]: 273°, *Beckel*[2]: 283°).

$C_{15}H_{24}O_2N_2 \cdot HCl$. Ber. Cl 11,85. Gef. Cl 11,76.

Benzoylderivat. 0,1 g wasserfreies Oxylupanin wurden in 0,4 ccm Pyridin mit 0,1 ccm Benzoylchlorid im zugeschmolzenen Röhrchen 4 Stdn. auf 100° erhitzt; nach dem Erkalten wurde mit 20 ccm Chloroform versetzt, mehrmals mit verd. HCl ausgeschüttelt, dann alkalisch gemacht und mit Chloroform erschöpfend ausgezogen. Der Eindampfrückstand wurde im Hochvak. destilliert. Die Hauptfraktion ging bei 220 bis 230° (Luftbad) über. Sie kristallisierte und schmolz nach dem Umlösen aus Aceton bei 202 bis 203° (bei *Ueno*[3] wird für die Benzoylverbindung ein Schmp. von 199° angegeben).

$C_{22}H_{28}O_3N_2$. Ber. N 7,60. Gef. N 7,62.

Jodmethylat. 0,5 g wasserfreies Oxylupanin wurden in 1,5 ccm Chloroform mit 0,4 ccm Methyljodid im Einschlußrohr 45 Min. auf 100° erhitzt. Der erhaltene weiße Kristallbrei wurde abgesaugt, in wenig heißem Wasser gelöst und Aceton bis zur Trübung der Lösung zugegeben. Weiße Nadeln vom Schmp. 258 bis 259° u. Zers. (Schmp. nach *Bergh*[1]: 228,5 bis 230,5°, nach *Beckel*[2]: 239 bis 241°; *Ueno*[3] gibt 2 Jodmethylate vom Schmp. 238 bis 239° und 236 bis 239° an). Die Analyse unseres Jodmethylates stimmte auf das Monojodmethylat.

$C_{16}H_{27}O_2N_2J$. Ber. C 47,29, H 6,70, J 31,24.

Gef. C 47,39, H 6,90, J 31,17.

Wasserabspaltung aus Oxylupanin.

Da bei Vorversuchen zur Wasserabspaltung beim Erhitzen von Oxylupanin mit Phosphorpentoxyd in Toluol das Ausgangsmaterial größtenteils unangegriffen blieb, wurde die Wasserabspaltung in folgender Weise durchgeführt: 0,15 g Alkaloid vom Schmp. 173 bis 174° wurden mit 0,8 g P_2O_5 innig vermischt und im Metallbad 5 Stdn. auf 170° erhitzt. Dann wurde unter Kühlung mit Wasser versetzt, stark alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgezogen. Der Chloroformrückstand wurde im Vak. von 0,1 Torr destilliert, wobei bei 165 bis 175° Luftbadtemp. 0,074 g eines viskosen Öles übergingen, das sofort in Eisessig mit 0,05 g Pd-Mohr als Katalysator hydriert wurde. In 30 Min. wurden 7,2 ccm Wasserstoff (20°, 746 Torr) aufgenommen (ber. für die Absättigung einer Doppelbindung: 7,3 ccm H_2). Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde mit wenig Wasser verdünnt, die Lösung neutralisiert, schließlich stark alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand ging bei der Destillation bei 0,1 Torr und 165 bis 170° als farbloses Öl über, das nach den Eigenschaften reines *d*-Lupanin vorstellte.

Drehung. $\alpha_D^{20} = +2{,}44°$ (absol. Äthylalkohol, $c = 6{,}14$, 0,5-dm-Rohr); $[\alpha]_D^{20} = +79{,}5°$ (über das Bitartrat gereinigtes *d*-Lupanin zeigte im gleichen Lösungsmittel eine spezif. Drehung von +79,8°).

Das Pikrat der hydrierten Verbindung (aus Alkohol) zeigte einen Schmp. von 180°, das Perchlorat (aus Wasser) schmolz bei 211 bis 212°. Beide Derivate gaben im Gemisch mit den entsprechenden Salzen des *d*-Lupanins keine Erniedrigung des Schmp.

Katalytische Reduktion des Oxylupanins.

0,286 g wasserfreies Oxylupanin wurden in 25 ccm 2 n-HCl mit Pt (aus 0,2 g PtO_2) als Katalysator hydriert. In 24 Stdn. wurden bei 17° und 750 Torr 53 ccm H_2 aufgenommen (ber. für einen Verbrauch von 2 H_2: 52 ccm). Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde die alkalisch gemachte Lösung mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand kristallisierte und sublimierte im Vak. von 0,1 Torr bei 135 bis 145° (Luftbad). Die Verbindung kristallisierte beim Umlösen aus Äther in schönen Nadeln vom Schmp. 154 bis 155°.

$C_{15}H_{26}ON_2$. Ber. C 71,95, H 10,47, N 11,20.

Gef. C 72,22, H 10,57, N 11,16.

Aktiver Wasserstoff. 0,2150 g Base gaben 21,3 ccm CH_4 (22°, 751 Torr); 1,01 akt. H-Atome.

Drehung. $\alpha_D^{20} = -0{,}69°$ (absol. Äthylalkohol, $c = 5{,}43$, 0,5-dm-Rohr); $[\alpha]_D^{20} = -25{,}4°$.

Dipikrat. In Alkohol mit der ber. Menge Pikrinsäure hergestellt, Schmp. 198°.

$C_{27}H_{32}O_{15}N_8$. Ber. N 15,82. Gef. N 15,97.

Jodmethylat. 0,10 g der Base wurden in 1 ccm Methanol mit 0,3 ccm Methyljodid 20 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen der Lösung im Vak. trat auf Zusatz von Aceton Kristallisation ein. Schmp. der in weißen Nadeln kristallisierten Verbindung nach dem Umlösen aus Aceton: 230 bis 232° u. Zers.

$C_{16}H_{29}ON_2J$. Ber. J 32,35. Gef. J 32,30.

Wasserabspaltung. 0,180 g des Reduktionsproduktes wurden mit 0,9 g P_2O_5 vermengt 4 Stdn. im Metallbad auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde etwas Eiswasser zugegeben, stark alkalisch gemacht und die ungesättigte Base mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde mit n/10-HCl kongosauer gemacht und die Lösung zuerst im Vak. eingeengt, dann im Exsikkator zur Trockene gebracht. 0,140 g Hydrochlorid wurden erhalten. Die Dehydroverbindung nahm bei der katalytischen Hydrierung (10 ccm 1 n-HCl, 0,05 g Pd-Mohr) 11,5 ccm Wasserstoff (15°, 748 Torr) auf (ber.: 11 ccm H_2). Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde die alkalische Lösung ausgeäthert und der Ätherrückstand im Ölvak. destilliert. Bei 95 bis 105° (Luftbad) gingen 0,105 g *l*-Spartein über.

Drehung. $\alpha_D^{18} = -0{,}26°$ (absol. Äthylalkohol, $c = 3{,}21$, 0,5-dm-Rohr); $[\alpha]_D^{18} = -16{,}2°$ (*l*-Spartein: $[\alpha]_D = -16{,}3°$).

Pikrat (aus Alkohol): Schmp. 205 bis 206° u. Zers., gleichbleibend in Mischung mit Sparteindipikrat.

Auch die Oxydation der Base mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung zum Oxyspartein, Schmp. 87°, bewies das Vorliegen von Spartein.

Oxydation der Base vom Schmp. 154 bis 155° nach Oppenauer.

Da Vorversuche zur Oxydation des Alkamins mit CrO_3 in Eisessig und schwefelsaurer Lösung keine brauchbaren Ergebnisse lieferten, wurde nach *Oppenauer*[7] oxydiert. 0,20 g der Verbindung wurden in 30 ccm trockenem Toluol mit 1 g Al-tert. Butylat und 8 ccm Cyclohexanon 8 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde mehrmals mit 2 n-H_2SO_4 ausgeschüttelt, der wäßrigen Phase mit Äther das gelöste Cyclohexanon entzogen, die Lösung stark alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Die bei der Destillation des Ätherrückstandes bei 140 bis 150° (Luftbad) und 0,5 Torr übergehende Fraktion kristallisierte an der Luft unter Wasseraufnahme und schmolz nach dem Umlösen aus Petroläther bei 87°. Die Verbindung stellt nach der Analyse das Monohydrat des erwarteten Ketons vor.

$C_{15}H_{24}ON_2 \cdot H_2O$. Ber. C 67,63, H 9,84, Gef. C 67,74, H 9,92.

Zur Analyse des wasserfreien Ketons wurde die Verbindung in eine Kapillare destilliert und diese erst kurz vor der Wägung geöffnet.

$C_{15}H_{24}ON_2$. Ber. C 72,54, H 9,74. Gef. C 72,59, H 9,73.

Oxim. 0,10 g frisch destilliertes Keton wurden in 0,5 ccm Äthylalkohol mit 0,10 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,2 g Na_2CO_3 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde tropfenweise 1 ccm Wasser zugegeben und der Alkohol zum Teil im Vak. vertrieben. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden aus Alkohol umgelöst, das Oxim schmolz dann bei 244 bis 245°.

$C_{15}H_{25}ON_3$. Ber. N 15,96. Gef. N 16,05.

Die Mikro-C,H-Analysen wurden von Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des I. und II. Chemischen Universitäts-Laboratoriums durchgeführt.

[7] *R. V. Oppenauer*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 137 (1937). Siehe auch Oxydation des Retronecanols zum Retronecanon: *R. Adams* und *K. E. Hamlin*, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2597 (1942).

Reversible Absorptionseffekte bei hitzegeschrumpftem Sehnenkollagen.

(Kurze Mitteilung.)

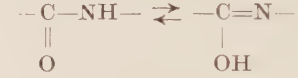
Von

E. Schauenstein und **D. Stanke.**

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 28. Okt. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Nov. 1949.)

In weiteren Untersuchungen über das Kollagen der menschlichen Achillessehne[1] zeigte sich eine mit steigendem pH-Wert gesetzmäßig zunehmende und richtungsabhängige Absorption im Wellenlängenbereich von $\nu' = 3750$ bis $4100\ \mathrm{mm}^{-1}$, ein Effekt, der im wesentlichen auf die Enolisierung eines chromophoren Bindungssystems zurückzuführen ist. In diesem Fall läßt sich die Absorption mit dem Auftreten einer C=N-Bindung erklären, wie sie bei Enolisation einer einfachen Peptidbindung resultiert[2, 3].



Behandelt man mit dem Mikrotom geschnittene Kollagenfolien von der ursprünglichen Länge L_0 etwa 10 Sekunden lang mit heißem Wasser[4] (> 70 bis 72° C), so verkürzen sie sich stark in Richtung der Faserachse (auf L_1) und dehnen sich beim Abkühlen wieder um ein Weniges aus (auf L_2). Bei abermaligem Erhitzen ziehen sich die Filme wieder auf L_1 zusammen, um sich beim Abkühlen auf L_2 zu strecken, was sich beliebig oft (bis zu zehnmal und mehr) wiederholen läßt.

Tabelle 1.

	I. Präparat	II. Präparat	III. Präparat	IV. Präparat
L_0 mm	19,0	10,8	20,0	13,5
L_1 mm	5,9	3,0	6,1	4,1
L_2 mm	8,9	5,0	9,5	6,1
L_0/L_2	2,14	2,16	2,10	2,22

Parallel mit der Längenabnahme nimmt die Breite der Filme um einen der Schrumpfung entsprechenden Betrag zu. Die Schnitte zeigen ferner

[1] *J. O. Fixl, O. Kratky* und *E. Schauenstein*, Mh. Chem. **80**, 439 (1949).
[2] *E. Schauenstein, J. O. Fixl* und *O. Kratky*, Mh. Chem. **80**, 143 (1949).
[3] *K. Wirtz*, Z. Naturforsch. **2** b, 94 (1947); **3** b, 131 (1948).
[4] *K. H. Meyer*, Die hochpolymeren Verbindungen, Bd. II. Leipzig: Akad. Verlagsges. Becker & Erler, K.-G. 1940.

ein stärkeres Dickenquellungsvermögen als natives Kollagen; der Film geht jedoch — soweit orientierende Versuche bisher zeigten — beim Trocknen wieder auf jene Dicke zurück, die der Trockendicke des nativen Schnittes entspricht[5].

Bezieht man die um die *Tyndall*-Intensität korrigierte UV.-Absorption dermaßen behandelter Filme auf die Schichtdickeneinheit (Extinktionsmodul), so zeigt sich, daß parallel mit der Schrumpfung eine Abnahme der Absorption im Gebiete zwischen $\nu' = 3750$ bis $4100\ \mathrm{mm^{-1}}$ auftritt. Die Absorptionskurve des hitzegeschrumpften Kollagens entspricht etwa der eines nativen, jedoch bei pH = 1 gequollenen Filmes. Die Absorption des C=N-Chromophors ist nahezu vollständig zurückgedrängt.

Dehnt man nun den geschrumpften Schnitt in Eiswasser[4, 6] vorsichtig wieder auf die ursprüngliche Länge, so erhält man ein Absorptionsspektrum, das dem eines wassergequollenen normalen Filmes weitgehend wieder entspricht (Ausgangsstadium).

Von der Annahme ausgehend, daß im nativen, in 0,2%iger HCl gequollenen Kollagenschnitt praktisch 0% der Peptidbindungen in der Enolform vorliegen, in Natronlauge rund 100%, so folgt für das in Wasser gequollene Stadium ein Prozentgehalt von 19% enolisierter Peptidgruppen. Für das nach elastischer Dehnung in der Kälte erreichte Stadium erhält man einen Wert von 14%. Man ersieht daraus, daß bei vorsichtiger Hitzeschrumpfung von Sehnenkollagen ohne Zweifel ein reversibler Vorgang abläuft, der im Sinne unserer Betrachtungsweise als eine reversible Verminderung von C—N-Gruppen gedeutet wird. Die Reversibilität von Hitzeschrumpfung und nachfolgender Dehnung ist auf röntgenographischem Wege bereits festgestellt worden[7]. Untersuchungen über die Reißfestigkeit[4] zeigen ein ähnliches Absinken mit der Schrumpfung, bzw. ein Wiederansteigen dieser Eigenschaft bei der anschließenden Dehnung. Die nachstehende Tabelle 2 zeigt eine Gegenüberstellung der verschiedenen Eigenschaften von Sehnenkollagen bei Schrumpfung und Dehnung.

Tabelle 2.

	Länge mm	Reißfestigkeiten bei 5 mm² □ kg/mm²	Absorptions-Modul bei $\nu' = 4000\ \mathrm{mm^{-1}}$	% C=N-Absorption
Sehne nativ.....	13,5	11,0	363	19
„ geschrumpft ...	6,0	3,0	195	0
„ gedehnt	12,6	10,6	302	14

[5] *W. Graßmann*, Kolloid-Z. **77**, 205 (1936).

[6] *E. Cherbuliez, J. Jeannerat* und *K. H. Meyer*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **255**, 241 (1938).

[7] *K. H. Meyer*, Biochem. Z. **214**, 253 (1924).

Der beobachtete spektrale Effekt soll vorläufig dahingehend gedeutet werden, daß bei der Hitzeschrumpfung des Sehnenkollagens zwischenmolekulare Wasserstoffbrücken zwischen C—O- bzw. N—H-Gruppen der Peptidbindungen unter gleichzeitiger Faltung der Ketten gelöst werden. Bei vorsichtigem Dehnen in der Kälte ist es aber möglich, die wiedergestreckten Ketten in eine solche Lage zu bringen, daß die erwähnten Wasserstoffbrücken einschnappen können, wodurch das ursprüngliche Kettengerüst wieder hergestellt wird.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt und an anderer Stelle ausführlich publiziert werden.

Wir danken Herrn Doz. Dr. *Ratzenhofer* (Pathol. Inst. der Universität Graz) für die liebenswürdige Beistellung der Präparate.

Über die Viskosität als Kriterium für ideale und beschränkt-ideale Mischungen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

L. Ebert und **H. Tschamler.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 14. Nov. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Nov. 1949.)

Die dynamische Viskosität *keines einzigen* zu den beiden Systemklassen gehörigen Systems erfüllt bei einer *bestimmten* Temperatur die einfache Mischungsregel (x = Molenbruch):

$$\eta_M = x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2. \tag{1}$$

Die meist unteradditiven Abweichungen sind in beiden Systemklassen von etwa gleicher Größe[1], so daß isotherme Werte von η_M hiernach kein Kriterium für ideales bzw. nichtideales Verhalten abgeben.

Nach *A. H. Nissan* und Mitarbeitern[2] hat sich für Überlegungen über den Zusammenhang der Viskosität von flüssigen Reinstoffen mit ihrer Konstitution die Verwendung der *reduzierten* Temperatur T/T_s (T = Versuchstemp., T_s = Siedetemp. in °K) bewährt. Wir haben die Mischungsregel (1) auf Vertreter beider Systemklassen *bei gleichen reduzierten Temperaturen* der einzelnen Mischungen, deren T_s bekannt sind, angewandt. In den Tabellen ist die Temperatur in ° C, die Viskosität in $c\,P$ angegeben.

[1] *L. Ebert* und *H. Tschamler*, Mh. Chem. **80**, 475 (1949); Tabellen 1 und 2, letzte Spalte.

[2] *A. H. Nissan, L. V. W. Clark* und *A. W. Nash*, J. Inst. Petrol. **26**, 155 (1940).

A. Ideale Systeme[3].

Tabelle 1. Brombenzol(1)—Chlorbenzol $T/T_s = 0{,}71$.

x_1	t	η_{exp}	η_{add}
0,000	14,5	0,850	0,850
0,100	16,2	0,865	0,863
0,500	23,1	0,910	0,910
0,900	29,7	0,955	0,957
1,000	31,2	0,969	0,969

Tabelle 2. 1,2-Dichloräthan(1)—1,2-Dibromäthan $T/T_s = 0{,}80$.

x_1	t	η_{exp}	η_{add}
0,000	50,7	1,126	1,126
0,177	43,8	1,090	1,088
0,522	30,6	1,020	1,019
0,686	24,4	0,977	0,977
0,925	15,2	0,938	0,936
1,000	12,4	0,919	0,919

Tabelle 3. Toluol(1)—Chlorbenzol $T/T_s = 0{,}75$.

x_1	t	η_{exp}	η_{add}
0,000	30,6	0,705	0,705
0,100	29,1	0,697	0,697
0,500	22,8	0,666	0,665
0,900	16,5	0,635	0,634
1,000	14,8	0,626	0,626

Wie Tabellen 1 bis 3 zeigen, ist unter Verwendung der reduzierten Temperatur T/T_s Gl. (1) sehr befriedigend erfüllt, mit einer maximalen Abweichung von nur 0,2%.

Ältere Viskositätsdaten für Brombenzol—Chlorbenzol[4] bzw. Toluol—Chlorbenzol[5] führen für einen bestimmten T/T_s-Wert ebenfalls zu $\eta_{M\,exp} = \eta_{add}$.

Gegen den hier nötigen Vergleich von Viskositäten verschieden konzentrierter Mischungen bei verschiedener Temperatur besteht insofern kein Bedenken, als auch alle thermodynamischen Kriterien *idealen* Verhaltens *unabhängig von der Temperatur* sind. —

B. Beschränkt-ideale Systeme.

Tabelle 4. Methanol(1)—Äthanol[6] $T/T_s = 0{,}875$.

x_1	t	η_{exp}	η_{add}
0,000	34,7	0,950	0,950
0,337	31,2	0,794	0,805
0,598	28,1	0,701	0,713
0,783	25,9	0,636	0,647
1,000	22,7	0,569	0,569

Tabelle 5. Benzol(1)—Diäthyläther[7] $T/T_s = 0{,}90$.

x_1	t	η_{exp}	η_{add}
0,000	4,0	0,282	0,282
0,340	12,1	0,343	0,347
0,543	19,2	0,379	0,385
0,791	30,0	0,430	0,432
1,000	44,7	0,472	0,472

Tabelle 6. Benzol(1)—1,2-Dichloräthan[3] $T/T_s = 0{,}85$.

x_1	t	η_{exp}	η_{add}
0,000	30,1	0,710	0,710
0,112	29,6	0,665	0,695
0,337	29,0	0,610	0,664
0,648	28,5	0,565	0,623
0,909	27,5	0,560	0,588
1,000	27,3	0,577	0,577

[3] η nach Messungen unseres Laboratoriums; T_s nach besten Werten der Literatur.

[4] *R. Kremann, F. Gugl* und *R. Meingast*, Mh. Chem. **35**, 1365 (1914).

[5] *N. A. Yajnik, M. D. Bhalla, R. C. Talwar* und *M. A. Soofi*, Z. physik. Chem. **118**, 305 (1925).

[6] *E. C. Bingham, G. F. White, A. Thomas* und *J. L. Chadwell*, Z. physik. Chem. **83**, 652 (1913).

[7] *E. C. Bingham* und *D. F. Brown*, Int. Crit. Tabl. **V**, 41 (1929).

Bei dieser Systemklasse (Tabellen 4 bis 6) ergibt die Reduktion auf gleiche T/T_s-Werte *keine lineare* Konzentrationsfunktion für η_M. —

Hiernach ermöglicht also das Viskositätsverhalten von Mischungen eine relativ scharfe und einfache Trennung der Systemklassen „ideal" und „beschränkt-ideal" im ganzen Bereich zwischen den Erstarrungs- und Siedetemperaturen. Sie steht in voller Übereinstimmung mit unserer früher[1] durchgeführten Unterscheidung auf Grund der Zustandsdiagramme, die aber oft nicht leicht und überdies nur für das Temperaturgebiet der Erstarrungskurven durchzuführen ist. Gegenüber der Prüfung des *Raoult*schen Gesetzes — welche nicht einmal die beiden Systemklassen unterscheiden kann — ist sie ein erheblich schärferes und experimentell bequemeres Kriterium auf ideales Verhalten.

Über die Anwendung der reduzierten Temperatur $T\,T_s$ auf die Viskosität *nichtidealer* Mischungen werden wir demnächst berichten.

Synthese von Visnagin.

(Kurze Mitteilung.)

Von

W. Gruber und **K. Horváth.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 26. Nov. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Dez. 1949.)

Neben dem als Hauptprodukt in den Samen von Ammi visnaga vorkommenden Khellin wurde vor einigen Jahren ein weiteres Furochromon isoliert, das den Namen Visnagin erhielt. Seine Konstitution haben *E. Späth* und *W. Gruber*[1] im Sinne von Formel I geklärt.

Während die Bedeutung von Khellin als Spasmolyticum schon lange bekannt ist, haben *Anrep* und Mitarbeiter[2] in neuester Zeit feststellen können, daß die vasodilatorische Wirkung von Visnagin der des Khellins gleichkommt. Schon allein im Hinblick auf diese Tatsache schien eine Synthese von Bedeutung. Vor einiger Zeit wurde gezeigt[3, 4], daß sich eine Partialsynthese aus dem Alkalispaltprodukt, dem Visnaginon XII, durchführen läßt, wodurch die Visnaginsynthese auf die des Visnaginons reduziert wird. Wir versuchten schon damals, Visnaginon zu synthetisieren und hielten eines der zwei Cumaranone, die aus Phloracetophenon nach *Hösch* entstehen, als dafür geeignet. Wie sich aber zeigte, hatte

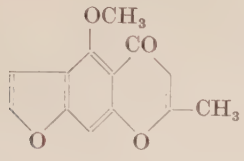
[1] *E. Späth* und *W. Gruber*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1492 (1941).

[2] *G. V. Anrep, M. R. Kenawy, G. S. Barsum* und *A. R. Fahmy*, Gaz. Fac. Med. Cairo **14**, 2 (1947).

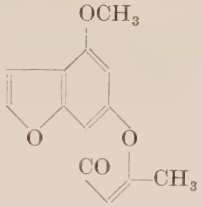
[3] *W. Gruber* und *F. E. Hoyos*, Mh. Chem. **78**, 417 (1948).

[4] *J. R. Clarke, G. Glaser* und *A. Robertson*, J. chem. Soc. London **1948**, 2260.

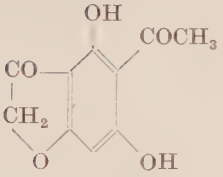
das als Hauptprodukt gebildete Cumaranon die Konstitution IV, was wir streng beweisen konnten[5] und aus dem wir ein Isomeres des Visnagins, das Isovisnagin II, synthetisiert haben[6].



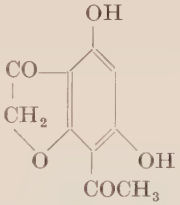
I



II

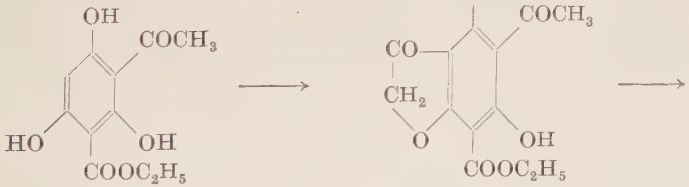


III



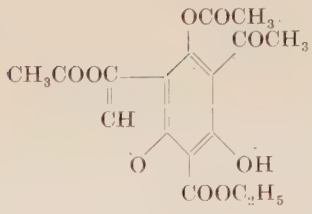
IV

Für die Synthese von Visnagin mußte daher das zweite Isomere III das geeignete Ausgangsmaterial sein; aus Materialmangel ließ sich aber die Reaktionsfolge hier nicht durchführen. Schließlich schien uns der Phloracetophenoncarbonsäureester V ein geeignetes Ausgangsmaterial. Die gute Ausbeute der modifizierten *Höesch*schen Reaktion am Phloroglucindicarbonsäureester[7] ließ auch hier ein positives Ausfallen der Reaktion erwarten. Allerdings war der Ringschluß zum Cumaranon nach zwei Seiten hin möglich, so daß für diese beiden Isomeren die Formeln VI und VII in Betracht zu ziehen sind. Tatsächlich erhielten wir aber nur ein Reaktionsprodukt, für das sich eindeutig die Konstitution VI beweisen ließ. Die Synthese verläuft also auf dem im folgenden skizzierten Weg:

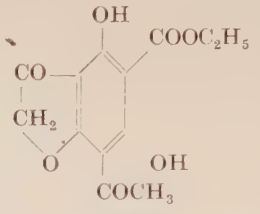


V VI

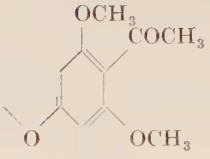
[5] *W. Gruber* und *F. E. Hoyos*, Mh. Chem. **80**, 303 (1949).
[6] *W. Gruber* und *K. Horváth*, Mh. Chem. **80**, 563 (1949).
[7] *W. Gruber* und *F. Traub*, Mh. Chem. **77**, 414 (1947).



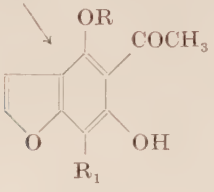
VIII



VII



XIII



IX: R=H, R_1=$COOC_2H_5$
X: R=CH_3, R_1=$COOC_2H_5$
XI: R=CH_3, R_1=COOH
XII: R=CH_3, R_1=H

Die *Höschs*che Reaktion mit Phloracetophenoncarbonsäureester V ergab nur ein Produkt vom Schmp. 193 bis 195° ($C_{13}H_{12}O_7$: Ber. OC_2H_5 16,10. Gef. OC_2H_5 16,25). Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid ergab ein Diacetylderivat VIII, Schmp. 156 bis 160° ($C_{17}H_{16}O_9$: Ber. OC_2H_5 12,39. Gef. OC_2H_5 12,23). Nach katalytischer Hydrierung der Enoldoppelbindung und Destillation erhielten wir das Diphenol IX vom Schmp. 126 bis 128° ($C_{13}H_{12}O_6$: Ber. OC_2H_5 17,07. Gef. OC_2H_5 17,23), das mit Diazomethan als Hauptprodukt einen Monomethyläther X ergab. Schmp. 96 bis 98° ($C_{14}H_{14}O_6$: Ber. Alkoxyl-O 11,51. Gef. Alkoxyl-O 11,10). Verseifung zur Carbonsäure XI und Destillation ergab einen Monomethyläther XII vom Schmp. 108 bis 110°, der mit natürlichem Visnaginon vom Schmp. 109 bis 111° nach Analyse, Schmelz- und Mischschmelzpunkt identisch war ($C_{11}H_{10}O_4$: Ber. OCH_3 15,06. Gef. OCH_3 15,13). Hiermit haben wir auch gleichzeitig die Konstitution des Reaktionsproduktes vom Phloracetophenoncarbonsäureester V zufolge Formel VI sichergestellt.

Ebenfalls auf diesem Wege haben wir den Visnaginonmethyläther XIII vom Schmp. 134 bis 137° dargestellt ($C_{12}H_{12}O_4$: Ber. OCH_3 28,18. Gef. OCH_3 27,83), der mit einem aus natürlichem Visnaginon gewonnenen Muster identisch war.

Über die Einwirkung von Dimethylamin auf Sterindibromide.[1]

(Kurze Mitteilung.)

Von

F. Galinovsky.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 6. Dez. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Dez. 1949.)

Die Umsetzung von cyclischen 1,2-Dibromiden mit Dimethylamin und erschöpfende Methylierung der entstehenden ungesättigten Base mit anschließendem *Hofmann*schem Abbau der quartären Base sind seit *Willstätter* öfters angewendet worden, um Doppelbindungen in cyclische Verbindungen einzuführen. Es lag nahe, auch bei den Sterindibromiden, bei denen im Laufe der Zeit alle üblichen und gangbaren Methoden zur HBr-Abspaltung versucht wurden, ebenfalls diese Methodik anzuwenden.

Es wurde zuerst die Einwirkung von Dimethylamin auf Cholesterindibromid und Cholestenondibromid (5,6-Dibromcholestanon) untersucht. Beim Cholestenondibromid wurde bei *ein*stündigem Stehen mit überschüssigem Dimethylamin in benzolischer Lösung bei 20° unter Bildung von Dimethylaminhydrobromid nur die Abspaltung des Bromatoms in Stellung 5 beobachtet, Ersatz des Bromatoms am C-Atom 6 durch die Dimethylaminogruppe trat nicht ein. Es wurde in sehr guter Ausbeute das 6-Bromcholestenon vom Schmp. 132°[2] erhalten. Beim Cholesterindibromid entsprach nach *vier*stündigem Stehen mit Dimethylamin in Benzol bei 20° die ausgeschiedene Menge von Dimethylaminhydrobromid der Abspaltung eines Bromatoms. Als Reaktionsprodukte wurden dann eine in Äther schwer lösliche kristallisierte Verbindung vom Schmp. 255 bis 256° u. Zers. (*Berl*-Block) und der Formel $C_{29}H_{52}ONBr$, die also sowohl eine Dimethylaminogruppe wie ein Bromatom besitzt, sowie eine bromfreie Sterinbase erhalten. Ein bromfreies Gemisch von Basen wurde als fast ausschließliches Reaktionsprodukt bei längerem Stehen oder mehrstündigem Erhitzen von Cholesterindibromid mit benzolischer Dimethylaminlösung im Einschlußrohr bei Wasserbadtemp. erhalten. Die Base erstarrte glasartig und zeigte die Eigenschaften, die man von einer derartigen Verbindung erwarten

[1] Die vorliegende Arbeit wurde im Jahre 1944 begonnen, mußte dann aber infolge der Zeitverhältnisse unterbrochen werden. Die vorläufigen Ergebnisse seien hier kurz mitgeteilt, da Arbeiten auf dem Steroidgebiet mit ähnlicher Zielsetzung inzwischen auch von anderer Seite aufgenommen wurden [siehe z. B. *H. B. MacPhillamy* und *C. R. Scholz*, J. org. Chemistry **14**, 643 (1949)].

[2] *E. Dane, V. Wang* und *W. Schulte*, Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. **245**, 80 (1937). Dort weitere Literaturangaben.

kann (schwache Basizität, Invertseifennatur der Salze usw.). Aus dem Basengemisch konnte über ein gut kristallisiertes Perchlorat, das sich durch Umlösen aus Methanol-Wasser bis zum Schmp. 233 bis 235° (u. Zers.) bringen ließ, eine Verbindung von der Formel $C_{29}H_{51}ON$ rein dargestellt werden. Sie stellte also die erwartete ungesättigte, eine Dimethylaminogruppe enthaltende Base vor. Sie wurde in üblicher Weise über das Jodmethylat in die quartäre Base übergeführt und diese nach *Hofmann* abgebaut, wobei als N-freies Produkt zur Hauptsache Cholestenon erhalten wurde. Es ist auch hier wie bei anderen HBr-Abspaltungsreaktionen aus Cholesterindibromid anzunehmen, daß das primäre Reaktionsprodukt das Enol des Cholestenons ist. Dementsprechend ist weiter anzunehmen, daß die Sterinbase die Dimethylaminogruppe in Stellung 4 enthält, was wieder dadurch erklärt wird, daß sie aus der durch Allylumlagerung entstehenden ungesättigten Bromverbindung mit dem Bromatom in gleicher Stellung gebildet wird.

Auch bei der Übertragung dieser beim Cholesterindibromid beobachteten Reaktionsweise in die Androstanreihe wurden die analogen Ergebnisse erzielt. Aus Androstendioldibromid wurde eine kristallisierte Base vom Schmp. 162 bis 163° erhalten, die beim *Hofmann*schen Abbau Testosteron lieferte.

Eine ausführlichere Beschreibung dieser Versuche wird in anderem Zusammenhang erfolgen. Weiters sollen sie auch mit anderen bromierten Steroiden fortgesetzt werden.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Pd. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Sitzung erscheint (in Kommission beim Springer-Verlag, Wien I). Die Sitzungstage des laufenden Jahres sind auf dem Umschlag der Monatshefte abgedruckt. Für die während der Ferien einlaufenden Manuskripte ist die Vorsorge getroffen (Beschluß der Klasse vom 21. November 1946), daß sie von einem Mitglied der Kommission geprüft und in Druck gegeben werden, während die Vorlage in der ersten folgenden Klassensitzung nachträglich erfolgen kann, so daß in der Drucklegung geeigneter Manuskripte eine Verzögerung nicht eintritt.

6. Die Drucklegung erfolgt grundsätzlich in der Reihenfolge des Einlaufs, sofern die Korrekturen pünktlich erledigt werden.

7. Kurze Mitteilungen (Umfang bis zu 2 Druckseiten der Monatshefte), deren Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, können außerhalb der normalen Reihenfolge in das gerade im Druck befindliche Heft eingereiht werden. Für Einsendung, Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziffer 5.

8. Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes durch die Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

9. Die Verfasser erhalten vom Verlag eine Fahnenkorrektur. Mit den korrigierten Fahnen ist das Manuskript an den Verlag zurückzusenden, das bei der Akademie der Wissenschaften in Wien verwahrt wird. Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden.

10. Die Verfasser erhalten von ihrer Arbeit 75 Sonderdrucke unentgeltlich und können bis zu 125 Exemplare gegen angemessene Entschädigung vom Verlag beziehen, wenn diese bei Rücksendung der Fahnenkorrektur bestellt werden. Die Kosten hierfür sind im eigenen Interesse vorher beim Verlag zu erfragen.

11. Für die Sicherung oder Veröffentlichung solcher wissenschaftlicher Arbeiten, die für die „Monatshefte" aus äußeren Gründen nicht in Frage kommen, stehen noch folgende Einrichtungen der Akademie zur Verfügung:

a) Zur Sicherung von Prioritätsrechten nimmt die Akademie versiegelte Schreiben zwecks befristeter oder unbefristeter Hinterlegung entgegen.

b) Umfangreiche Arbeiten, auch solche von zusammenfassendem Charakter, Monographien o. ä. können der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse zur Veröffentlichung im Rahmen der hierfür vorgesehenen „Denkschriften der Österreichischen Akademie der Wissenschaften" vorgelegt werden. Diese Beiträge werden in Zukunft gesondert betitelt, gebunden und einzeln käuflich herausgegeben werden.

12. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausdrücklich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Kubiczek, G., L. Neugebauer und **A. Smahel.** Zur Synthese von in Stellung 2 substituierten Imidazolinen. 2-Benzyl-imidazolin und 2-[Naphthyl-(1′)-methyl]-imidazolin. 812

Kubiczek, G. und **L. Neugebauer.** Neue Synthese von in Stellung 2 substituierten Imidazolinen. 815

Schauenstein, E. Lichtabsorption von Eiweißstoffen I. 820

Schauenstein, E. Lichtabsorption von Eiweißstoffen II. 843

Tschamler, H., E. Richter und **F. Wettig.** Über die Mischbarkeit von Chlorex (β, β'-Dichlordiäthyläther) mit Halogenkohlenwasserstoffen... 856

Galinovsky, F. und **M. Pöhm.** Zur Kenntnis des Oxylupanins 864

Schauenstein, E. und **D. Stanke.** Reversible Absorptionseffekte bei hitzegeschrumpftem Sehnenkollagen. (Kurze Mitt.) 870

Ebert, L. und **H. Tschamler.** Über die Viskosität als Kriterium für ideale und beschränkt-ideale Mischungen. (Kurze Mitt.) 872

Gruber, W. und **K. Horvath.** Synthese von Visnagin (Kurze Mitt.).... 874

Galinovsky, F. Über die Einwirkung von Dimethylamin auf Sterindibromide. (Kurze Mitt.) 877

SPRINGER-VERLAG IN WIEN

Mikrochemie

vereinigt mit

Mikrochimica Acta

Schriftleitung:

A. A. Benedetti-Pichler, New York, **F. Schneider**, New York, **M. K. Zacherl**, Wien

Soeben erschien:

Band XXXIV, Viertes Heft (Schlußheft)

(Abgeschlossen im Oktober 1949)

Mit 33 Textabbildungen. 84 Seiten. S 36.—, sfr. 13.—, $ 3.—, DM 12.60

Inhalt: **Larsen, Junius, Charles F. Poe** and **Norman F. Witt.** Optical Cristallographic Identification of some Derivatives of Amino Acids with Dilituric Acid. — **Brandstätter, M.** und **L. Kofler.** Molekulargewichtsbestimmung unter dem Mikroskop (II. Mitteilung). — **Kofler, L.** und **W. Kofler.** Über eine Heizbank zur raschen Bestimmung des Schmelzpunktes. — **Lindner, J.** Zur Reingewinnung von Substanzen durch Teilverflüssigung und Warmabsaugen. — **Malissa, H.** Einige Laboratoriumsbehelfe. — **Jurány, H.** Eine neue empfindliche Mikroreaktion zum Nachweis von Thallium in Form von Caesium-Thallium-Jodid. — **Ballczo, H.** und **J. Sinabell.** Eine neue Methode für die Titerstellung ganz verdünnter Säuren mit Kaliumjodat. — **Jurány, H.** Ein neuer spezifischer Nachweis von Zinn (als SnJ_4). — **Jurány, H.** Zum Nachweis der schwefligen Säure und des Schwefeldioxyds. — **Beck, G.** Über den Scandiumgehalt einiger Mineral- und Trinkwässer. — Buchbesprechungen. — Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften.

Acta Physica Austriaca

Unter Mitwirkung der Österreichischen Akademie der Wissenschaften herausgegeben von **K. W. F. Kohlrausch**, Graz, und **H. Thirring**, Wien

Schriftleitung: **Paul Urban**, Graz

Soeben erschien:

Band 3, Heft 2/3

(Ausgegeben im Dezember 1949)

Mit 75 Textabbildungen. 172 Seiten. S 58.—, sfr. 21.—, $ 4.80, DM 20.—

Inhalt: **Musil, A.** und **E. Schramke.** Rechnerische Zerlegung der Total-Dampfdruckkurven in die Partial-Druckkurven. Teil I: Theoretische Grundlagen und alte Methoden. — **Touschek, B. F.** Das Synchrotron. — **Libl, F.** Über die bei Röntgen-Interferenzlinien auftretenden Erscheinungen der Interferenzpunktstreuung und der kantigen Linienbegrenzung. — **Braunsteiner, E.** und **L. Castelliz.** Magnetische Messungen an Basalt. — **Sitte, K.** Bericht über neuere Arbeiten an durchdringenden Schauern und durchdringenden Teilchen. — **Skudrzyk, E.** Grundsätzliches zur Raumakustik. — **Reif, W.** Historische Bemerkungen über den *Yukawa*schen Potentialansatz. — **Ledinegg, E.** Über ein dem klassischen Minimumproblem homogener Differentialgleichungen vom *Sturm-Liouville*schen Typus zugeordnetes Variationsprinzip. — **Sexl, Th.** Beitrag zur Theorie des Kernphotoeffekts. — **Goubeau, J.** und **H. Pajenkamp.** Rotationsisomerie bei einigen Halogenkohlenwasserstoffen. — **Benndorf, H.** *Egon Schweidler.* — Buchbesprechungen.

Soeben erschien:

Die Maxwellsche Theorie in veränderter Formulierung.

Von Prof. Dr. techn. **L. Kneissler**, Wien. X, 51 Seiten. 1949.

S 20.—, sfr. 6.60, $ 1.50, DM 6.—

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Printed in Austria